C.N.R.S.
A.O. 7204

THESE

de Doctorat d'Etat Es-Sciences Physiques

présentée

à L'UNIVERSITE DE PARIS VI

par Gérard TOTH

pour obtenir

le Grade de Doctorat-ès-Sciences

Sujet : Collisions dépendant du spin entre électrons de conduction et impuretés paramagnétiques dans les métaux et semiconducteurs : Effets sur les propriétés de transport

Soutenue le 19 Juin 1972 devant la Commission d'Examen

Président : M. J. BOK

Examinateurs : M.M. J FRIEDEL, A ABRAGAM, I. SOLOMON

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548027_0024

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
A.O. 7204

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES-SCIENCES PHYSIQUES

présentée

à l'UNIVERSITE DE PARIS VI

par

Gérard TOTH

pour obtenir

le grade de Docteur-ès-Sciences

Sujet de la Thèse : COLLISIONS DEPENDANT DU SPIN ENTRE ELECTRONS DE CONDUCTION ET IMPURETES PARAMAGNETIQUES DANS LES METAUX ET SEMICONDUCTEURS : EFFETS SUR LES PROPRIETES DE TRANSPORT.

Soutenue le 19 Juin 1972 devant la Commission d'Examen

MM.	J. BOK	Président
	J. FRIEDEL	Examinateurs
	A. ABRAGAM	
	I. SOLOMON	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

REMERCIEMENTS

Je remercie Monsieur le Professeur I. SOLOMON qui m'a accueilli dans son laboratoire et a dirigé ma formation de chercheur. Son esprit scientifique et son dynamisme ont été des exemples parfois difficiles à suivre au même rythme.

L'esprit d'équipe qu'il a su si bien créer dans notre groupe m'a fait apprécier l'aide inestimable des collègues qui sont devenus des amis, notamment MM. D. KAPLAN, B. SAPOVAL, G. LAMPEL, D. LEPINE et J.Y. LELOUP.

Une partie des expériences ont été faites en collaboration avec MM. J.Y. LELOUP et J.N. CHAZALVIEL. Ce dernier en particulier n'a pas ménagé ses efforts.

MM. G. MAIZERAY, J. AGUILLAUME et E. FETY m'ont apporté une aide technique efficace. Melle A.M. HERNECQ a dactylographié le manuscrit avec sa gentillesse habituelle. Mme M. PINTO a bien voulu effectuer une partie des dessins. MM. ARBOUSE, ORILLON et ZEMIRI ont réalisé la mise en page.

Table des Matières

INTRODUCTION p. 4

Chapitre I : DIFFUSION DEPENDANT DU SPIN DANS UN ALLIAGE MAGNETIQUE DILUE, LE Cu:Mn p. 7

A. Rappel des propriétés fondamentales des alliages magnétiques dilués p. 7
B. Diffusion dépendant du spin. Magnétorésistance négative p. 16
C. Une même géométrie : deux effets p. 17
Effet de transport dépendant du spin p. 17
Effet de détection bolométrique de la résonance magnétique p. 19
Comparaison des deux effets p. 20
D. Dispositifs et résultats expérimentaux p. 27
Résultats expérimentaux p. 30
E. Conclusion p. 30
Appendice 1 p. 34
Références p. 36

Chapitre II : SCATTERING OF CARRIERS BY MAGNETIC Mn IMPURITIES in PbTe : Mn ALLOYS p. 39

I. Introduction p. 39
II. Sample preparation and experimental techniques p. 40
III. Presentation and interpretation of experimental results p. 42
A. Resistivity and impurity cross section p. 42
B. ESR and spin-flip cross section p. 44
IV. Conclusion p. 51
Appendix p. 52
References p. 53

Chapitre III : RESISTIVITE DEPENDANT DU SPIN DANS LE SILICIUM A BASSE TEMPERATURE p. 55

I. Introduction p. 55
II. Rappels p. 57
A. Propriétés de transport des électrons de conduction photocréés dans le silicium à très basse température p. 57
B. Propriétés de résonance magnétique des électrons liés aux phosphores p. 61
C. Diffusion électron-atome d'hydrogène. Application dans un solide p. 68

III. Théorie de la conductibilité dépendant du spin p. 70
IV. Les expériences : principe et résultats p. 78
A. Principe des expériences réalisées p. 78
B. Dispositifs expérimentaux p. 81
C. Résultats expérimentaux p. 84
V. Discussion et conclusion p. 93
Influence de la compensation p. 97
Influence du champ électrique et de la température de la source infrarouge T_{IR} p. 98
Rérérences p.102

CONCLUSION GENERALE p.105

INTRODUCTION

Ces dernières années de nombreux travaux ont été consacrés à l'étude des interactions entre impuretés magnétiques et électrons de conduction dans divers matériaux métalliques, semi-métalliques, ou semiconducteurs. En général, ces interactions ont été mesurées au moyen des techniques classiques de transport ou de magnétisme : mesure de la résistivité, de la magnétorésistance, de la chaleur spécifique, de la susceptibilité statique, etc.

Nous montrons dans ce travail une approche nouvelle à l'étude de la diffusion des électrons de conduction par des impuretés magnétiques. Les impuretés magnétiques possédant un spin, il est possible, soit par résonance magnétique classique, soit en mesurant l'effet sur la résistivité d'une variation des populations de spin, de mettre en évidence sélectivement l'effet du spin dans la diffusion.

Trois expériences sont décrites qui constituent les trois chapitres de ce travail : l'une effectuée dans un alliage métallique dilué, le CuMn, la seconde dans un alliage semiconducteur IV-VI à forte mobilité, le PbTe Mn, la troisième dans un semiconducteur classique, le silicium dopé au phosphore.

Dans la première expérience, on met partiellement en évidence l'effet des moments magnétiques localisés dans le CuMn sur la résistivité. Par irradiation de micro-ondes à la fréquence de résonance des spins des impuretés, on modifie l'aimantation totale. La variation correspondante de la résistivité est détectée,

et permet, en principe, de mesurer la partie de la résistivité dépendant du spin, sans faire aucune hypothèse. Cependant, la géométrie de l'expérience permet de détecter également la résonance magnétique électronique par effet bolométrique. L'effet de collision dépendant du spin et l'effet bolométrique sont calculés et se trouvent être du même ordre de grandeur. La forme différente de chaque signal permet de les distinguer dans l'expérience qui a été réalisée.

Dans la seconde expérience, on étudie la diffusion des électrons de conduction du PbTe par des impuretés magnétiques constituées par des atomes de manganèse. La résonance électronique des électrons localisés sur les impuretés permet de mesurer les sections efficaces de diffusion des électrons de conduction par les électrons localisés avec et sans retournement de spin, ainsi que l'intégrale d'échange J, représentant la force du couplage entre les deux systèmes de spins. L'hamiltonien d'interaction utilisé dans ce cas est analogue à l'"hamiltonien de Kondo" $J\ \vec{S}.\vec{s}(\vec{r})$ employé pour décrire, dans les alliages magnétiques dilués, le couplage entre les spins localisés $\vec{S}$ et la densité de spin électronique de conduction $\vec{s}(\vec{r})$.

Dans la troisième expérience, on étudie dans un cas où l'on connait bien l'ensemble des paramètres, le silicium dopé au phosphore à basse température, la diffusion des électrons de conduction créés par la lumière par les impuretés paramagnétiques que constituent les phosphores neutres. Cette situation permet de réaliser assez bien, dans un solide, les conditions expérimentales de la diffusion d'un jet d'électrons

de faible énergie par des atomes d'hydrogène (diffusion e-H). Dans notre cas, l'impureté de phosphore est traitée comme un atome hydrogénoïde et les électrons de conduction constituent le jet électronique. Dans la diffusion e-H, on calcule une section efficace singulet Σ_S et une section efficace triplet Σ_T selon l'orientation respective des spins des deux électrons. Dans nos échantillons, la résistivité provient essentiellement de ce type de collisions. Notre méthode, qui utilise la mesure de la résistivité permet d'étudier les différentes propriétés de ces collisions. Nous avons notamment mis en évidence la décroissance du rapport Σ_S/Σ_T quand l'énergie des électrons incidents augmente.

Chapitre I

DIFFUSION DEPENDANT DU SPIN DANS UN ALLIAGE MAGNETIQUE DILUE, LE Cu:Mn

. Rappel des propriétés fondamentales des alliages magnétiques dilués.

Depuis quelques années, les alliages magnétiques dilués ont été l'objet de nombreuses études, notamment depuis l'explication du minimum de résistivité lorsque la température décroît, due à KONDO.[1] Par extension, c'est sous le vocable d'"effet Kondo" qu'on a pris l'habitude par la suite d'évoquer l'ensemble des propriétés[2] des alliages magnétiques dilués dont le CuMn est un exemple typique.

Un alliage magnétique dilué est formé en dissolvant une petite quantité d'atomes de métaux de transition de la première ligne de la classification périodique dans une matrice métallique. Dans de nombreux cas l'impureté possède un moment magnétique localisé provenant des électrons de valence de la couche d. Cet état magnétique localisé modifie profondément certaines propriétés physiques du métal.

Ces propriétés étaient connues pour certaines depuis fort longtemps[2] mais l'explication théorique en est assez récente. Citons parmi les plus importantes :

- le minimum de la résistivité en fonction de la température en dessous de 20°K environ
- la magnétorésistance négative
- la susceptibilité magnétique "anormale"

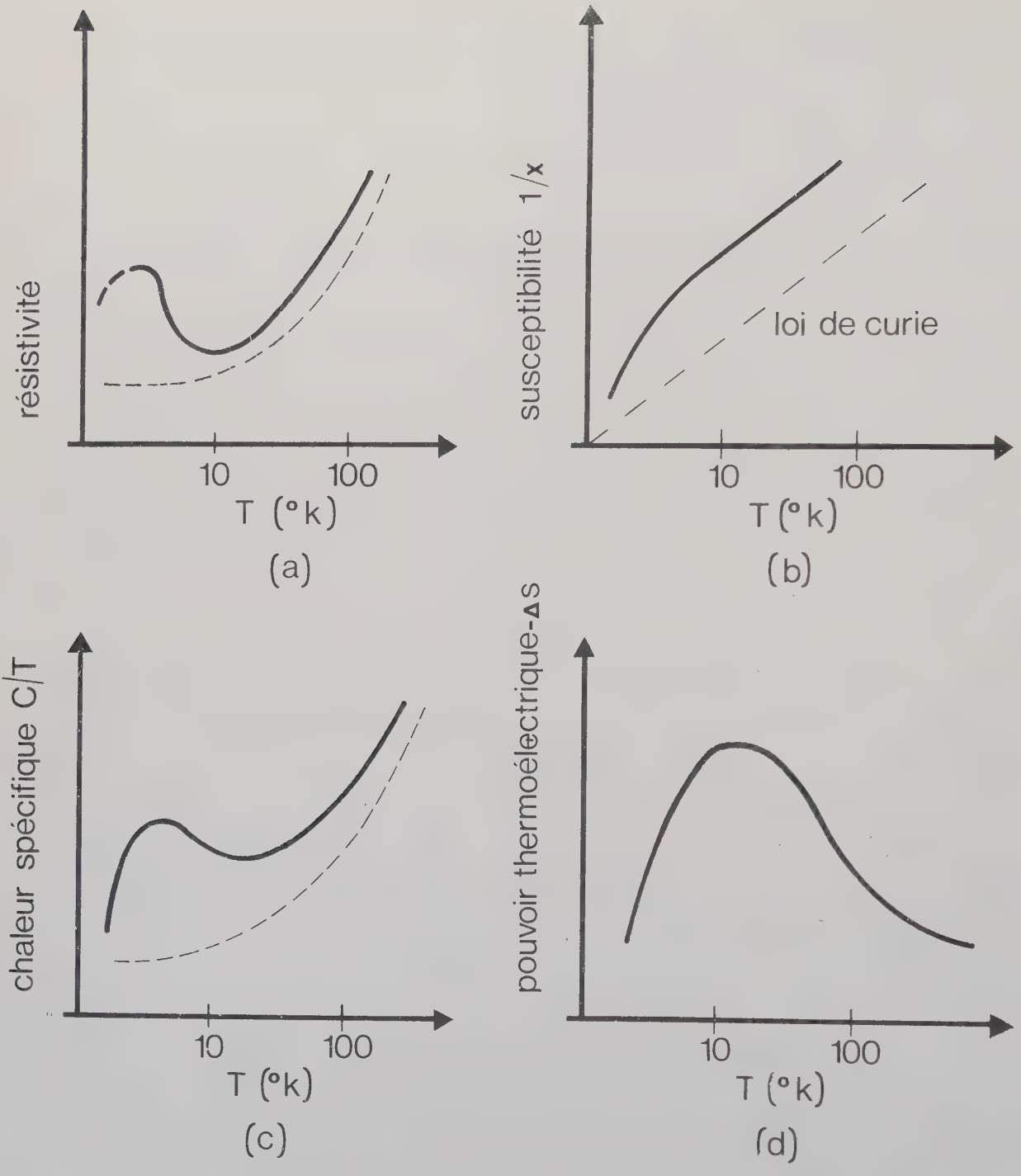
résistivité
10
100
T (°k)
(a)
susceptibilité 1/χ
loi de curie
10
100
T (°k)
(b)
chaleur spécifique C/T
10
100
T (°k)
(c)
pouvoir thermoélectrique-Δs
10
100
T (°k)
(d)

FIGURE 1

- le pouvoir thermoélectrique géant
- la chaleur spécifique "anormale".

La figure 1 montre : les différences essentielles entre un alliage magnétique et un alliage non magnétique.

La première description théorique de ces moments localisés a été donnée par Friedel[3] ; celle-ci fait appel au concept d'"état lié virtuel". Dans ce modèle, l'effet des électrons de conduction sur ceux de la couche 3d de l'impureté est de produire, au moins au premier ordre, un élargissement et un déplacement des niveaux d atomiques correspondants. Ce déplacement doit être suffisant pour faire en sorte que la charge autour de l'impureté soit égale à celle de la matrice. Les électrons ne sont pas complètement localisés sur l'impureté, mais peuvent passer d'états localisés sur l'impureté à des états d'énergie voisine de la bande de conduction.

Une autre façon de voir le problème[3] consiste, non pas à donner une certaine "liberté" aux électrons d de l'impureté plongés dans la mer de Fermi des électrons de conduction de la matrice mais au contraire à dépouiller l'impureté de tous ses électrons d, formant ainsi un fort potentiel coulombien attractif, et à étudier les collisions des électrons de conduction sur ce potentiel. On obtient dans ce cas un état de collision quasi-résonnant, c'est-à-dire que la fonction d'onde de collision de type d a, autour de l'impureté, une amplitude assez grande pour écranter presque toute la charge positive qui se trouvait sur l'impureté après que ses électrons d lui furent retirés.

	ENERGIE DE FERMI CROISSANTE ⟶						
	PdH	Au	Ag	Cu	Mg	Zn	Al
Sc							
Ti		-					-
V		+					-
Cr	+	+	+	+		+	-
Mn	+	+	+	+	+	+	-
Fe	+	+		+	+	+	-
Co	?	+		?			-
Ni	-	-		-		-	-

FIGURE 2

L'existence d'un moment magnétique global fut expliquée par Blandin et Friedel[3] à partir de la règle de Hund (qui, pour un atome libre détermine le spin total d'une couche atomique d contenant plus d'un électron). La règle de Hund provient d'effets d'interactions électron-électron qui, dans le cas des états liés virtuels séparent les énergies des états à spin + des états à spin -. Si l'état lié virtuel est assez étroit pour que le niveau de Fermi se place entre les états à spin + et ceux à spin -, on voit qu'un moment magnétique global peut apparaitre. En utilisant la règle de la neutralité électrique pour estimer l'occupation des niveaux virtuels, Blandin et Friedel purent dresser une table prédisant l'existence d'un moment localisé dans certains alliages typiques (Fig. 2).

Cependant, si les travaux de Friedel et collaborateurs ainsi que ceux d'Anderson[4] donnaient une idée assez précise des conditions de formation d'un moment localisé, des propriétés physiques "anormales", comme le minimum de résistivité à basse température, restaient inexpliquées. C'est en 1964 que Kondo[1] publiait l'article qui devait servir de base à de nombreux travaux théoriques récents. Dans cet article, Kondo suppose l'existence d'un moment localisé décrit par un spin $\vec{S}$. L'interaction entre les spins localisés et les spins des électrons de conduction est décrite par l'hamiltonien de contact :

$$\mathcal{H} = - J \Omega \vec{S}.\vec{s}(o) \qquad (1)$$

où J est l'intensité de l'interaction d'échange, Ω est un volume atomique et $\vec{s}(o)$ est la densité de spin des électrons de conduction sur l'impureté. La section efficace de diffusion

avec échange de spin calculée au deuxième ordre dans l'approximation de Born, qui représente la contribution des impuretés magnétiques à la résistivité due à l'hamiltonien $\mathcal{H}$ diverge logarithmiquement à basse température quand $T \longrightarrow o$. En raffinant ce premier calcul, on constate que la résistivité d'un alliage magnétique dilué présente une divergence logarithmique, pour une température finie $T = T_K$ (température de Kondo) définie par :

$$T_K = T_F \exp(-1/|J|\rho_1) \qquad (2)$$

où T_F est la température de Fermi du métal solvant et ρ_1 est la densité d'état électronique par atome et par indice de spin dans le métal. En dessous de cette température critique T_K, une condensation, quelque peu analogue à celle des paires de Cooper, se produit. Les électrons de conduction forment autour de l'impureté un "nuage" qui tend à écranter complètement son moment magnétique. Une telle transition se voit bien - expérimentalement - sur la résistivité[5] ; cependant, il faut noter, qu'à cause du faible nombre de degrés de liberté, la transition est lente et se produit sur une décade environ en température.

Les théories de perturbation à un corps décrivent bien la situation où $T \gg T_K$; seules des théories beaucoup plus raffinées comme les perturbations à N-corps,[6] les fonctions de Green à deux temps[7] ou même des techniques liées à la théorie de la dispersion[8] permettent de décrire, encore qu'imparfaitement, la région $T \ll T_K$ et surtout $T \approx T_K$; les difficultés théoriques viennent essentiellement de ce que kT_K

décroît plus vite que toute puissance de l'interaction d'échange J excluant ainsi les méthodes de perturbation classiques. Cette variation exponentielle de la température avec $1/|J|\,\rho_1$ fait que seuls, pour de très rares alliages, T_K se situe dans une zone de température accessible à l'expérience (en général celle-ci est, soit beaucoup trop basse, soit supérieure à la température de fusion de l'alliage).

Toutefois, indépendamment du phénomène de "condensation" lui-même, les propriétés des alliages magnétiques dilués dans la zone de température $T \gg T_K$, c'est-à-dire celle où un moment existe, ont beaucoup retenu l'attention des expérimentateurs et des théoriciens, à la fois à cause de son intérêt intrinsèque et de la possibilité réelle de confronter expériences et théories.

Le CuMn est un alliage à température de Kondo très basse (10^{-2} à 10^{-7} °K suivant les théories) ; toutes les expériences ne peuvent donc se faire que dans la zone $T \gg T_K$.

Une des premières propriétés de transport à avoir été étudiée dans les alliages magnétiques dilués fut la résistivité. On peut distinguer deux contributions à la résistivité à basse température : l'une provient de collisions sur des impuretés non magnétiques, l'autre de collisions sur les impuretés magnétiques. C'est à la partie dépendant du spin de cette dernière contribution qu'on s'intéressera dans ce qui suit.

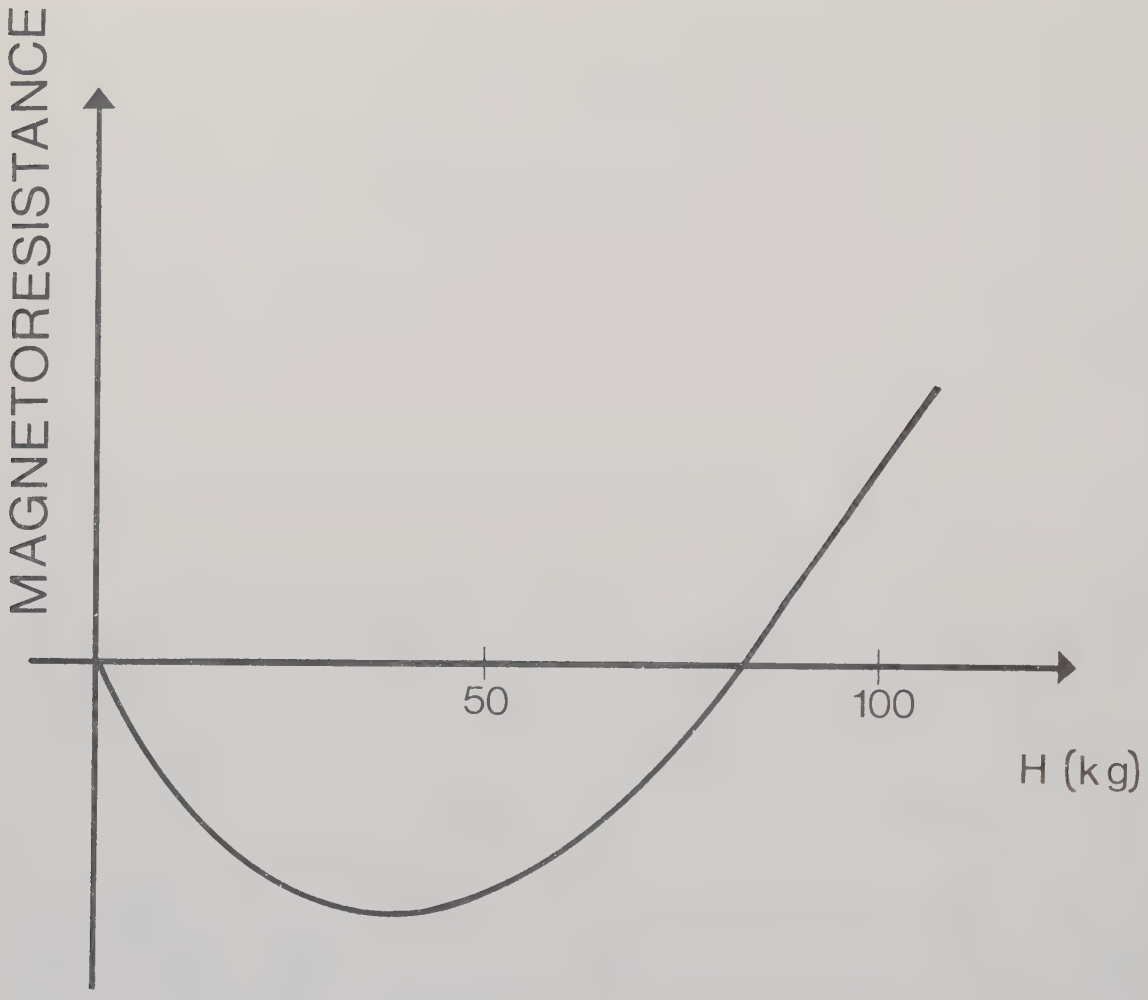

FIGURE 3

Allure typique de la magnetorésistance dans le Cu:Mn

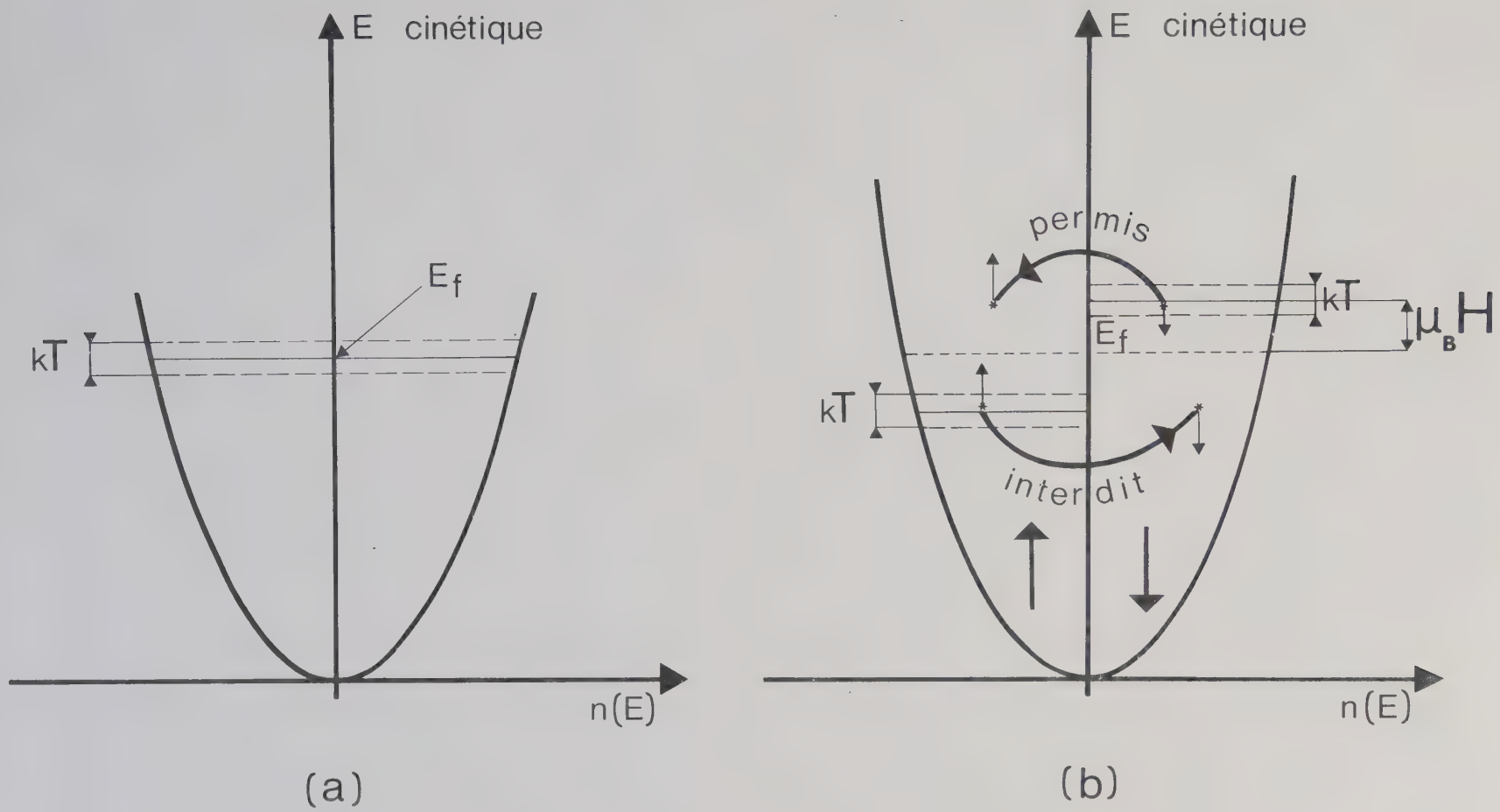

FIGURE 4

Ces deux figures, commentées dans le texte, illustrent le mécanisme donnant lieu à la magnétorésistance, (a) diagramme E cin., n(E) sans champ magnétique (b) diagramme E cin., n(E) avec champ magnétique intense tel que l'on ait $g\mu_B H > kT$.

3. Diffusion dépendant du spin. Magnétorésistance négative.

Un des effets les plus aisément observables de la diffusion des électrons de conduction par les moments magnétiques localisés sur les impuretés est le phénomène de magnétorésistance négative. La Fig.(3) donne l'allure typique de la magnétorésistance dans le CuMn.

La magnétorésistance négative peut s'expliquer de la façon suivante : Considérons le diagramme E(k) où E représente l'énergie cinétique des électrons de conduction de la matrice, d'abord avec un champ magnétique nul (Fig. 4a), ensuite pour un champ tel que $\mu_B H \gg kT$ (Fig. 4b). Considérons la Fig. (4a). Seuls les électrons dont l'énergie se trouve au voisinage de l'énergie de Fermi E_F dans une bande de largeur kT participent effectivement à la conduction car dans cette bande les états ne sont pas tous occupés. En champ nul une collision avec renversement du spin peut toujours se produire, l'énergie magnétique mise en jeu étant nulle. Dans le cas où $\mu_B H$ devient supérieur à kT, on voit que les collisions d'électrons de conduction de spin - sur une impureté polarisée de spin + avec échange de spin sont possibles car les états d'énergie correspondante de spin + ne sont pas occupés ; par contre les électrons de conduction de spin + ne peuvent subir de collision avec renversement du spin, les états correspondants de spin - étant tous remplis. L'application d'un champ magnétique interdit donc certaines collisions avec renversement du spin. Le nombre de collisions "permises" diminue, la résistivité diminue : c'est la magnétorésistance négative ; on voit que celle-ci se sature dès que $\mu_B H$ devient nettement plus grand que kT, puisqu'alors

le facteur d'interdiction sur les collisions avec renversement de spin ne peut plus croître ; la magnétorésistance ordinaire (provenant de collisions indépendantes du spin) continuant à augmenter, la magnétorésistance redevient positive et l'on explique ainsi le type de courbe expérimentale montrée sur la Fig. (3).

Une même géométrie : deux effets.

Effet de transport dépendant du spin.

Des mesures de la magnétorésistance ont déjà été effectuées dans de nombreux alliages, notamment dans le CuMn et le CuFe.[9] Toutes les mesures classiques de transport comportent le défaut de mesurer la résistivité totale, somme de deux termes de signe opposé, l'un dépendant du spin, l'autre indépendant. Si l'on s'intéresse à la partie dépendant du spin, on doit soustraire des mesures brutes le terme de magnétorésistance positive (indépendant du spin). Ce terme ne peut être qu'estimé. Dans la Réf.(9), par exemple, on fait l'hypothèse que le terme positif de la magnétorésistance est indépendant de la température et on mesure celui-ci à une température de l'ordre de 20°K où le terme négatif (dépendant du spin) est petit.

La méthode que nous allons décrire permet de s'affranchir, en principe, de cette hypothèse et d'étudier directement les propriétés de transport dépendant du spin. Cette méthode consiste à mesurer la variation de résistivité d'un échantillon de CuMn quand on modifie la polarisation de spin

des impuretés magnétiques sans rien changer aux autres conditions physiques notamment le champ magnétique et la température. Cette méthode résonnante et sélective simule une variation de champ magnétique ou de température (qui conduit à une modification de la polarisation de spin) et s'affranchit des diverses variations "parasites" (non dues au spin) de la résistivité en fonction du champ magnétique ou de la température. Ceci peut être effectué en induisant des transitions entre les états de spin + et de spin - au moyen d'une radio-fréquence ω, telle que $\omega = \gamma H_0$ où γ est le rapport gyromagnétique des spins considérés et H_0 le champ magnétique. Pour des champs de l'ordre de 3 KG et un facteur g de 2, la fréquence correspondante est voisine de 10 GHz.

Soient n_+ et n_- les concentrations des impuretés de spins + et - respectivement. Dans un champ magnétique H_0, la polarisation de spin définie par $P = (n_+ - n_-)/(n_+ + n_-)$ vaut :

$$P_0 = \text{th} \frac{\hbar \gamma H_0}{2 kT} \qquad (3)$$

Lorsqu'on irradie avec de l'hyperfréquence à la résonance, l'aimantation totale passe de sa valeur à l'équilibre M_0 correspondant à la polarisation P_0 à une valeur moyenne $\langle M_z \rangle$ telle que[10] :

$$\frac{M_0 - \langle M_z \rangle}{M_0} = \frac{1}{1 + (\Delta H / h_1)^2} \qquad (4)$$

où ΔH est la largeur de la raie de résonance et h_1 la composante tournante du champ hyperfréquence.

L'effet théorique maximum, c'est-à-dire la variation maximum de résistivité quand on applique l'hyperfréquence à la résonance, sera obtenu si $\langle M_z \rangle$ est voisin de zéro, en d'autres termes si $h_1 \gg \Delta H$.

Dans nos expériences c'est l'inverse ($h_1 \ll \Delta H$) qui sera toujours vrai car les valeurs de h_1 nécessaires pour une saturation complète de l'aimantation ($\langle M_z \rangle \approx o$) impliquent des puissances hyperfréquences de l'ordre du kW, puissances peu courantes dans la bande de fréquence utilisée.

On voit, d'après la formule (4), que le facteur de diminution du signal réel par rapport au signal théorique maximum, dans le cas d'une saturation faible, sera égal à $(h_1/\Delta H)^2$.

Effet de détection bolométrique de la résonance magnétique.

Cependant, les conditions mêmes de l'expérience permettent d'observer simultanément un autre effet : la détection bolométrique de la résonance magnétique des impuretés.[11]

Essentiellement, celle-ci revient à détecter la puissance absorbée par les spins à la résonance par ses effets thermiques. Un moyen commode pour mesurer de faibles variations de température est d'utiliser une thermistance sensible dont la résistance varie fortement avec la température. Ainsi que nous l'avons indiqué plus haut (Voir Fig. 1a), c'est précisément le cas des alliages magnétiques dilués à basse température. L'échantillon lui-même est donc un bolomètre. La sensibilité d'un

bolomètre de ce type dépend :

a) de sa capacité calorifique

b) de son facteur de conversion résistivité-température $\Delta\rho/\Delta T$

c) de son temps de réponse thermique.

Le chapitre suivant compare théoriquement l'effet de résistivité dépendant du spin et l'effet de détection bolométrique de la résonance à la fois du point de vue de la taille des deux signaux et du point de vue de leur forme.

Comparaison des deux effets.

Pour comparer l'ordre de grandeur des deux signaux, il est nécessaire de préciser un peu les conditions expérimentales.

Les expériences sont faites avec des échantillons minces (de 10 à 20μ d'épaisseur) car l'hyperfréquence ne pénètre que sur une profondeur égale à l'épaisseur de peau (de l'ordre de 1μ). L'épaisseur de l'échantillon non atteinte par l'hyperfréquence entraine un court-circuit pour les effets que nous voulons mesurer et diminue d'autant la taille des signaux observés.

La puissance hyperfréquence est modulée en amplitude à 100 % à une fréquence ω_1 = 100 KHz. Cette modulation permet d'utiliser une détection synchrone qui améliore considérablement le rapport signal/bruit par rapport à une détection en continu.

1) Ordre de grandeur de la taille des signaux.

a) Signal dû aux collisions dépendant du spin.

Comme nous l'avons indiqué ci-dessus, le facteur le plus important de diminution du signal attendu par rapport au signal théorique maximum est la non-égalisation totale des populations de spin + et - des impuretés magnétiques. La raie de résonance magnétique des spins localisés a une largeur ΔH de 50 Gauss environ ; compte-tenu de la puissance du klystron dont nous disposions (500 mW) et du facteur de qualité Q de la cavité hyperfréquence, la composante tournante h_1 du champ hyperfréquence est de 0,5 Gauss. La diminution du signal, égale à $(h_1/\Delta H)^2$, atteint donc 10^{-4}.

L'échantillon est polarisé par un courant constant I_o. La variation relative de la tension aux bornes de l'échantillon $\Delta V/V$, qui est la quantité mesurée, est égale à la variation relative de la résistivité $\Delta\rho/\rho$. Des mesures de transport précédentes[12] (concordant avec nos propres mesures) donnent une valeur du rapport $\frac{\rho(H=3\ KG) - \rho(H=o)}{\rho(H=o)}$ égale à 2×10^{-2} ; celle-ci est la somme des deux termes (positif et négatif) de la magnétorésistance. Cette valeur permet de calculer une limite inférieure du signal sélectif que nous nous proposons de mesurer.

Si l'on suppose un facteur de court-circuit de 10, dû à ce que l'épaisseur de l'échantillon est supérieure d'un facteur 10 à l'épaisseur de peau, on obtient un ordre de grandeur théorique du signal relatif :

$$\frac{\Delta V}{V} = \left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)_{spin} = 10^{-4} \times 2.10^{-2} \times 10^{-1}$$
$$= 2.10^{-7}$$

La limite théorique mesurable (rapport signal/bruit = 1) d'une variation de résistivité étant de 10^{-9} environ,* on peut espérer un rapport signal/bruit de quelques dizaines.

b) Signal de détection bolométrique de la résonance magnétique.

La variation de température correspondant à une puissance Π absorbée par les spins vaut**:

$$\Delta T = \frac{\Pi \tau_{th}}{C} \qquad (5)$$

où C est la capacité calorifique de l'échantillon et τ_{th} son temps de réponse thermique.

La puissance absorbée par les spins est donnée par (11):

$$\Pi = \frac{h_1^2}{h_1^2 + \Delta H^2} \times \frac{\hbar^2 \omega^2}{kT} \times \frac{1}{T_1} \times \frac{S(S+1)}{3} N \qquad (6)$$

où T_1 est le temps de relaxation longitudinal, S le spin et N le nombre des impuretés magnétiques. En prenant les mêmes valeurs

---

* Voir Appendice 1.

** L'équation (5) suppose que le temps de réponse thermique τ_{th} du bolomètre est inférieur à $1/\omega_1$ (ω_1 = fréquence de modulation de l'hyperfréquence). Ce temps de réponse s'écrit $\tau_{th} = C/K$ où K est la conductibilité thermique entre l'échantillon et le bain d'hélium. En prenant pour C la capacité calorifique de l'échantillon seul (sans le support sur lequel il est collé) on trouve $\tau_{th} = 10^{-6}$s.

numériques que précédemment et $T_1 = 10^{-8}$s, on trouve, pour 2×10^{16} spins contenus dans l'épaisseur de peau de l'échantillon :

$$\Pi = 0,4 \text{ mW}$$

En calculant C à partir de la chaleur spécifique expérimentale d'un alliage de CuMn de concentration voisine,[13] on trouve :

$$(C)_{2°K} \simeq 1,5 \times 10^{-6} \text{ Joule/°K}$$

d'où :

$$\Delta T \simeq 4 \times 10^{-5} °K$$

Nous avons mesuré la variation relative de résistivité de notre échantillon en fonction de la température au voisinage de 2°K. Celle-ci concorde avec de précédentes mesures[14] effectuées sur des alliages de concentration voisine et vaut

$$\left(\frac{\Delta e/e}{\Delta T}\right)_{2°K} \simeq 10^{-2}/°K$$

Les deux résultats précédent conduisent à une variation relative de résistivité :

$$\left(\frac{\Delta e}{e}\right)_{bol} \simeq 4 \times 10^{-7}$$

Compte-tenu des approximations faites et d'une incertitude sur la capacité calorifique "effective" du bolomètre - due à ce que, pour des raisons mécaniques, l'échantillon est collé sur une

plaquette de silice - on prévoit que les deux variations $\left(\frac{\Delta e}{e}\right)_{spin}$ et $\left(\frac{\Delta e}{e}\right)_{bol}$ seront du même ordre de grandeur.

Cependant, la forme de raie de chacun des signaux permet de les distinguer.

2) Forme des deux raies.

Les raies de résonance électronique dans les métaux ont en général une forme asymétrique caractéristique. Cette forme de raie a été calculée théoriquement par Dyson[15] et vérifiée expérimentalement par Feher et Kip.[16] Elle provient de ce que l'épaisseur de l'échantillon est supérieure à l'épaisseur de peau. Dans les métaux, où l'épaisseur de peau à 10 GHz est de l'ordre du micron, cette condition est toujours réalisée en pratique. Le degré d'asymétrie de la raie est caractérisé par le rapport a/b où a est la hauteur du grand pic et b la hauteur du petit pic (Fig. 5). La valeur du rapport a/b dépend de la longueur de diffusion des électrons de conduction et de la largeur de la raie. Le cas des faibles longueurs de diffusion et des raies larges constitue un cas limite pour lequel a/b vaut 6 pour la raie d'absorption et 2,6 pour la raie dérivée (qu'on obtient en général en résonance ordinaire, car on module le champ magnétique). Ce cas est celui du CuMn : nous avons vérifié en détectant la raie de résonance magnétique dans un spectromètre classique que le rapport a/b sur la dérivée de la courbe d'absorption vaut bien 2,6.

Dans le cas d'une détection bolométrique, on mesure les variations de température dues à la puissance hyperfréquence

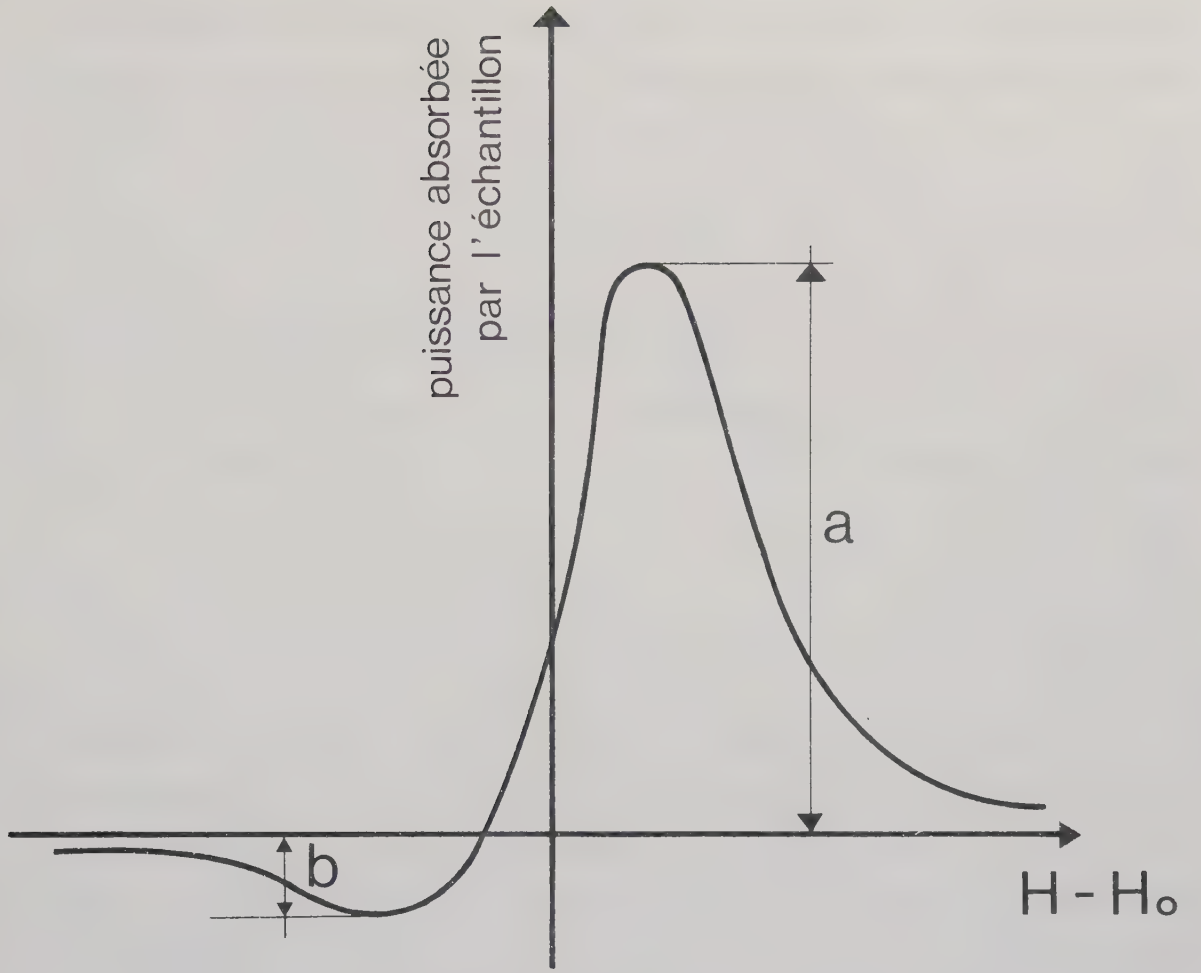

FIGURE 5

Raie de résonance magnétique typique dans le cas où l'épaisseur de l'échantillon est supérieure à l'épaisseur de peau.

absorbée par l'échantillon. Cette puissance est précisément la quantité calculée par Dyson et représentée schématiquement sur la Fig. 5. Le temps de passage sur la raie est certainement suffisamment long pour qu'un équilibre thermique s'établisse en chaque point. Par ailleurs, la partie de l'échantillon non touchée par le champ hyperfréquence constitue une résistance fixe en parallèle avec la partie "active" de l'échantillon et ne peut modifier la forme de la raie. On voit donc que la forme de raie pour la détection bolométrique est exactement la même que pour la détection classique à la différence près qu'on observe la raie non dérivée (car on module la puissance hyperfréquence et non le champ magnétique).

Par contre, le signal dû aux collisions dépendant du spin doit être une raie d'absorption ordinaire, symétrique. En effet le terme $\left(\frac{\Delta \varrho}{\varrho}\right)_{spin}$ ne dépend que de la polarisation des spins, c'est-à-dire de la valeur de $|M_z|$ en chaque point. La distribution du champ hyperfréquence à l'intérieur de l'échantillon n'est pas modifiée de façon sensible par l'absorption des spins. De plus $|M_z|$, amplitude de la composante de l'aimantation selon le champ magnétique appliqué H, ne dépend pas de la phase du champ hyperfréquence. Lorsque le champ magnétique varie autour du champ de résonance H_o, $|M_z|$ ne dépend de $H-H_o$ que par des termes quadratiques. La moyenne $\langle M_z \rangle$ pour l'ensemble de l'épaisseur de peau fait intervenir une somme de termes fonction de $(H-H_o)^2$ seulement : on obtient bien une forme de raie symétrique.

On a donc, grâce à la forme de la raie un moyen pour distinguer les deux effets : une raie parfaitement "Dysonienne"

(rapport a/b = 6) ou une raie parfaitement symétrique montrera que le premier ou le second effet domine ; une raie asymétrique avec un rapport a/b supérieur à 6 montrera que les deux effets sont du même ordre de grandeur.

Dispositifs et résultats expérimentaux.

L'alliage utilisé est du CuMn contenant 0,5 % at. de manganèse. Cet alliage est préparé par fusion dans un four à vide ; le cuivre très pur (99,999 + %) provient de Asarco Company et le manganèse (99,99 %) de Johnson Matthey ; le creuset est en carbone très pur fabriqué par Ultra Carbon. Une partie du lingot est ensuite laminée, recuite à une température de 850°C pendant 4 heures, puis attaquée chimiquement. Les épaisseurs d'échantillon obtenues varient entre 10 et 20 μ.

L'ensemble de l'appareillage est schématisé sur la Fig. 6a.

L'échantillon est placé dans une cavité hyperfréquence fonctionnant dans le mode TE102 ; celle-ci comporte un piège sur le fond (Fig. 6b) : cette disposition permet d'écarter le fond de la cavité du corps de celle-ci de façon à placer les soudures sur l'échantillon à l'extérieur du champ hyperfréquence et à ne pas détecter, même partiellement, ce dernier, ce qui créerait un signal parasite très gênant.

Le problème du bruit dans ce montage est délicat. On a déjà indiqué l'utilité d'une modulation de la puissance hyperfréquence, à savoir la possibilité d'utiliser une détection

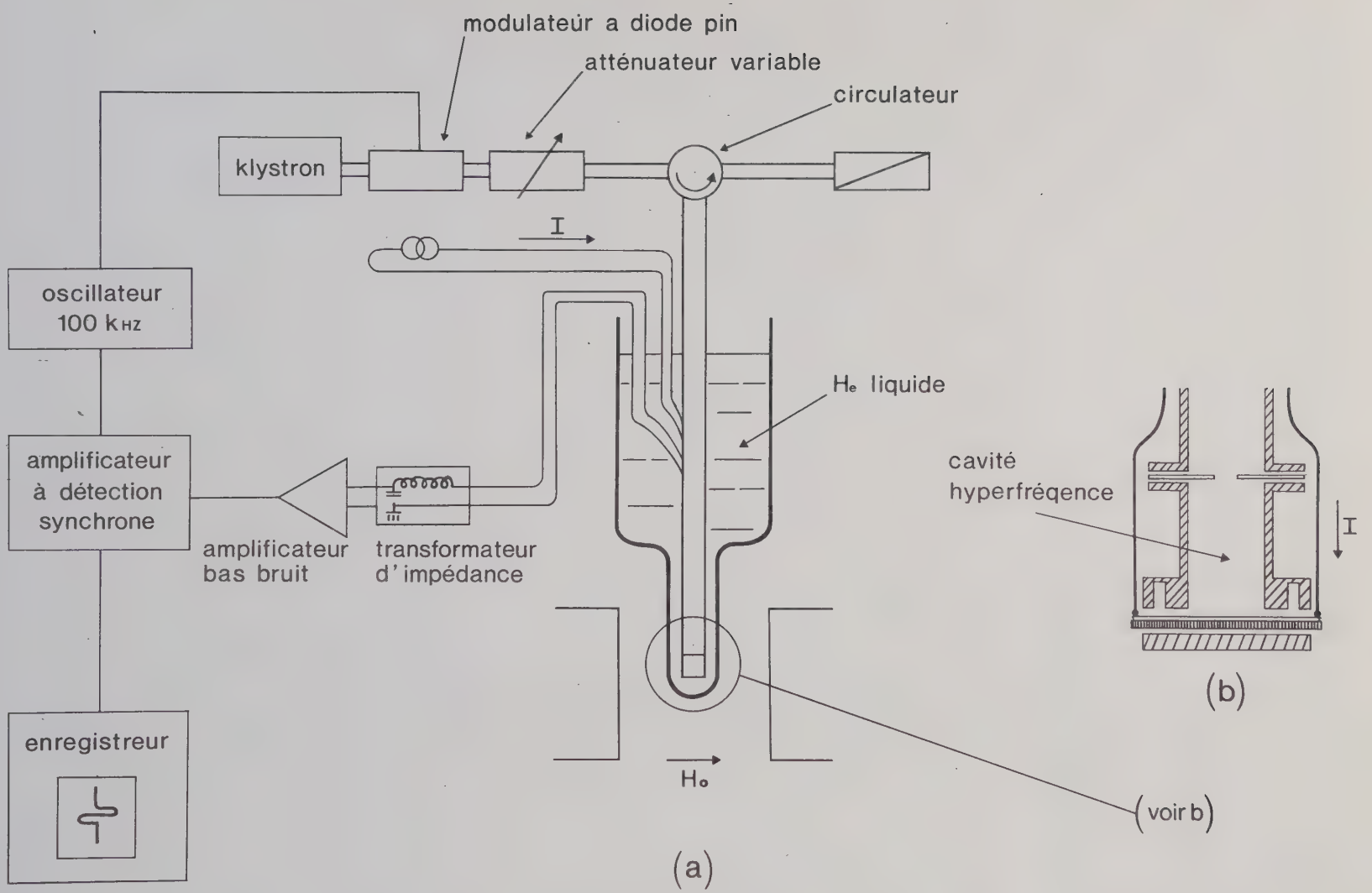

FIGURE 6

Schéma de l'appareillage expérimental.

synchrone. La modulation de la puissance hyperfréquence a été choisie de préférence à celle du champ magnétique, qui, en principe, est équivalente, car cette dernière peut induire des courants dans la boucle formée par l'échantillon et les fils qui y sont soudés.

La méthode de mesure est celle des quatre pointes. La principale difficulté est d'amplifier un petit voltage sous très faible impédance. L'échantillon est d'abord découpé par photogravure comme le montre la Fig. 7. On atteint ainsi une résistance d'environ 1Ω. Un transformateur d'impédance constitué par un circuit self-capacité accordé à 100 KHz remonte cette impédance au niveau de 100Ω.

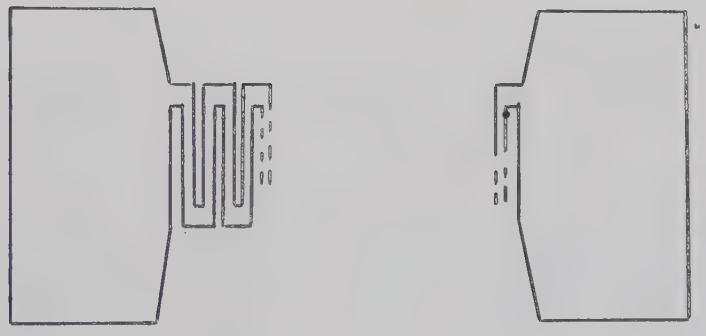

FIGURE 7

Les meilleures amplificateurs à très bas bruit ont, à la fréquence de 100 KHz, une résistance de bruit équivalente de l'ordre de 100 Ω. On aboutit ainsi à un facteur de bruit d'environ 20 dB qui provient de ce que l'échantillon et le préamplificateur sont l'un, à la température de l'hélium liquide, l'autre, à la température ambiante.

Résultats expérimentaux.

Les conditions expérimentales de l'expérience sont les suivantes :

- échantillon : CuMn à 0,5 % at. de manganèse
- température : 1,5 °K
- champ magnétique : 3,3 KG
- fréquence hyperfréquence : 9,35 GHz
- courant de polarisation : 0,3 A.

Le signal obtenu est représenté sur la Fig. 8. L'analyse détaillée de ce signal montre qu'on se trouve dans le cas où le signal de collisions dépendant du spin et le signal de détection bolométrique sont du même ordre de grandeur : En effet, si le premier effet dominait la raie serait symétrique (voir p.26) ce qui n'est visiblement pas le cas ; cependant, le taux d'asymétrie (rapport grand pic/petit) vaut 10, ce qui est nettement supérieur au taux maximum de 6 d'une raie de "Dyson".

E. Conclusion.

Si le mélange de deux effets, collisions dépendant du spin et détection bolométrique de la raie de résonance des

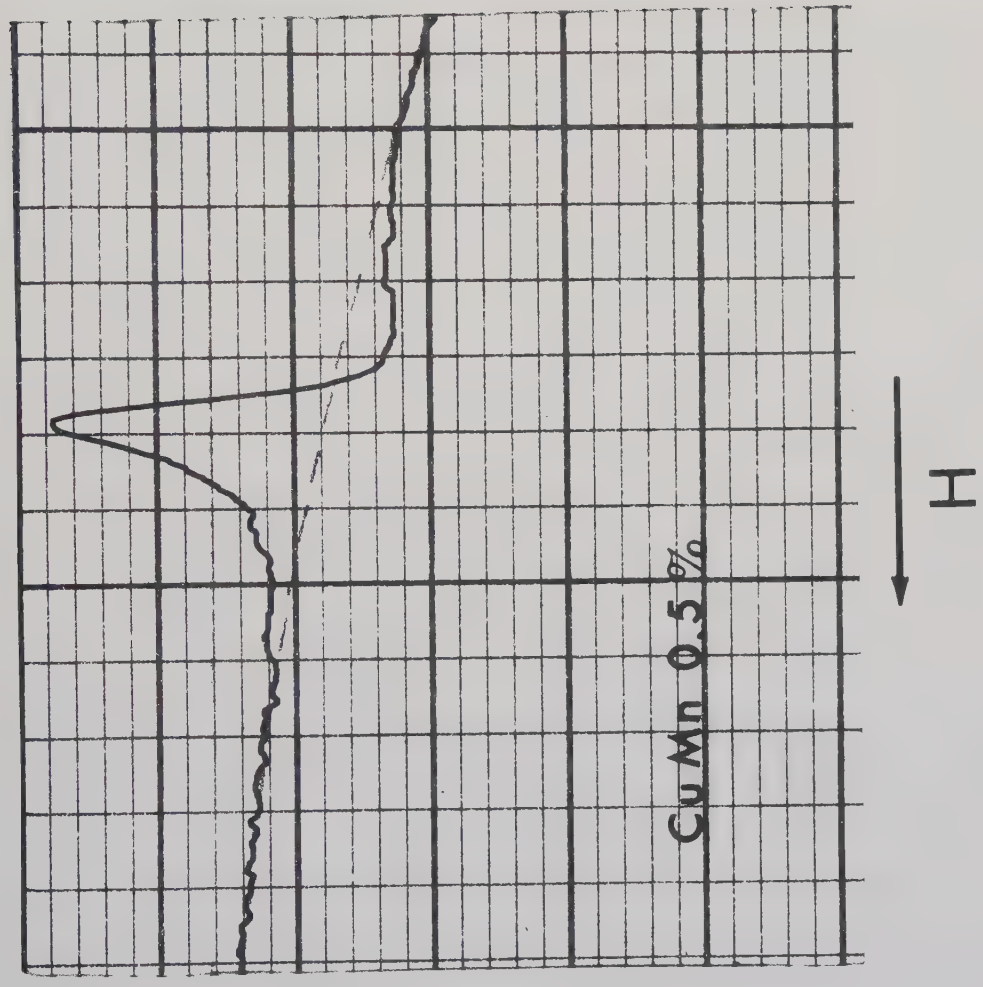

FIGURE 8

spins localisés sur les impuretés paramagnétiques ne permet pas, au stade actuel, de faire une étude quantitative de l'un ou l'autre effet, cette expérience n'en comporte pas moins des aspects intéressants.

Nous avons déjà montré que l'ordre de grandeur du signal dû à l'effet des collisions dépendant du spin est suffisant pour permettre sa détection, dans la mesure où il sera possible d'augmenter le signal dû à cet effet par rapport au signal de détection bolométrique. Un premier essai dans ce sens a été fait au moyen de couches minces d'alliage évaporées sur des plaquettes de silice. La diminution de l'épaisseur augmente les deux signaux de la même façon (ce qui est déjà utile pour mieux distinguer les deux contributions) mais le meilleur contact entre une couche mince et son support doit permettre d'augmenter la capacité calorifique "effective" du bolomètre. Cette augmentation peut diminuer le signal bolométrique : en effet, si le temps de réponse thermique τ_{th} devient supérieur à $1/\omega_1$, l'équation (5) devient : $\Delta T' = \Pi/C\,\omega_1 < \Pi\,\tau_{th}/C$. Cette amélioration ne fut pas observée car la qualité cristalline des couches minces que nous avions préparées était insuffisante, la résistivité de ces couches dépendant essentiellement de collisions sur des défauts et non sur les impuretés magnétiques.

Dans l'autre sens, en diminuant au maximum la capacité calorifique de l'ensemble échantillon + support, on voit qu'on dispose d'un moyen extrêmement sensible de détection de la résonance magnétique. Un des avantages de cette méthode

est que la sensibilité ne dépend pas de la taille de l'échantillon. Dans certains cas, il est donc possible d'observer la résonance magnétique dans des alliages par détection bolométrique alors que la détection classique ne serait pas assez sensible.

Appendice 1

L'argument présenté dans cet appendice est dû au Prof. I. SOLOMON.

On appelle limite théorique mesurable d'une variation relative de résistivité la valeur du rapport $\Delta\rho/\rho$ quand la grandeur du signal (ΔV) est égale à la valeur quadratique moyenne du bruit ($\sqrt{\overline{b^2}}$).

Pour simplifier la démonstration, on suppose qu'on utilise une source à courant constant I (cette hypothèse ne limite en rien la généralité du résultat). Soit R la résistance de l'échantillon. On a alors :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\Delta R}{R} = \frac{I\,\Delta R}{IR}$$

$$I\,\Delta R = \Delta V = \sqrt{\overline{b^2}} = \sqrt{4\,kT\,R\,\Delta\nu}$$

$$\left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)_{min} = \sqrt{\frac{4\,kT\,\Delta\nu}{I^2R}} = \sqrt{\frac{\mathcal{P}_b}{\mathcal{P}_o}}$$

où $\Delta\nu$ est la largeur de la bande dans laquelle le signal est mesuré. $\mathcal{P}_b$ est la puissance de bruit à la température et pour la largeur de bande considérées, $\mathcal{P}_o$ est la puissance injectée dans l'échantillon.

Pour T = 300°K et $\mathcal{P}_o$ = 10 mW on a :

$$\left(\frac{\Delta e}{e}\right)_{min} = \sqrt{\frac{10^{-20}}{10^{-2}}} = 10^{-9}$$

Pour T = 3°K, $\mathcal{P}_o$ = 10 mW, $\left(\frac{\Delta e}{e}\right)_{min}$ vaut 10^{-10}.
Cependant ce dernier résultat est souvent illusoire car le signal doit être ensuite amplifié par des appareils situés en général à température ordinaire et dont le bruit peut être sensiblement supérieur au bruit Johnson de l'échantillon à basse température.

Dans le cas où l'on peut injecter une puissance de l'ordre de 10 mW, dans l'échantillon, la valeur $\left(\frac{\Delta e}{e}\right)_{min} \simeq 10^{-9}$ est donc pratiquement celle à retenir quelle que soit la température.

Références

1 - J. KONDO, Progr. Theoret. Phys. (Kyoto), 32, 37 (1964).

2 - Plusieurs articles de revue ont été consacrés à l'"effet Kondo" : G.J. VAN DEN BERG in Progress in Low Temperature Physics, C.J. Gorter, Ed. (North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1964), Vol. IV, p. 194, donne un état détaillé de la situation jusqu'en 1963 ; M. BAILYN, Advan. Phys., 15, 179 (1966) la remet à jour en 1965 ; une revue plus axée sur la transition de Kondo est due à M.D. DAYBELL et à W.A. STEYERT, Rev. Mod. Phys., 40, 380 (1968) ; une revue théorique et expérimentale très complète a été publiée récemment dans deux articles : J. KONDO, Solid State Phys., 23, 183 (1969) et A.J. HEEGER, Solid State Phys., 23, 283 (1969).

3 - P. DE FAGET DE CASTELJAU et J. FRIEDEL, J. Phys. Radium, 17, 27 (1956) ; J. FRIEDEL, Can. J. Phys., 34, 1190 (1956) ; J. FRIEDEL, J. Phys. Radium, 19, 573 (1958) ; A. BLANDIN et J. FRIEDEL, J. Phys. Radium, 20, 160 (1959).

4 - P.W. ANDERSON, Phys. Rev., 124, 41 (1961).

5 - M.D. DAYBELL et W.A. STAYERT, Phys. Rev. Letters, 18, 398 (1967).

6 - A.A. ABRIKOSOV, Physics, 2, 5 (1965).

7 - Y. NAGAOKA, Phys. Rev., 138, A1112 (1965).

8 - H. SUHL, Phys. Rev., 138, A515 (1965).

9 - P. MONOD, Phys. Rev. Letters, 19, 1113 (1967).

10 - A. ABRAGAM, The Principles of Nuclear Magnetism (Oxford University Press, London, 1961) p. 374.

11 - J. SCHMIDT et I. SOLOMON, J. Appl. Phys., 37, 3719 (1966).

12 - R.W. SCHMITT et I.S. JACOBS, Can. J. Phys., 34, 1285 (1956).

13 - F.J. DU CHATENIER et J. DE NOBEL, Physica, 32, 1097 (1966).

14 - R.W. SCHMITT et I.S. JACOBS, J. Phys. Chem. Solids, 3, 324 (1957).

15 - F.J. DYSON, Phys. Rev., 98, 349 (1955).

16 - G. FEHER et A.F. KIP, Phys. Rev., 98, 337 (1955).

Chapitre II

SCATTERING OF CARRIERS BY MAGNETIC Mn IMPURITIES IN PbTe : Mn ALLOYS

I. Introduction.

In the last few years, there has been a rising interest in the problem of magnetic impurities dissolved in various matrices. In particular, the interaction between localized moments and conduction electrons in metallic dilute alloys has been extensively studied.[1] Recently, preliminary work has been carried out in semiconductors with the main idea that one can modify an important parameter, the Fermi energy, by varying the carrier concentration. The first alloys that have been studied with this purpose are GeTe:Mn, SnTe:Mn, and PbTe:Mn.[2][3] However, the impurity concentrations used were too large to be able to observe anomalies on the resistivity and on the magnetization analogous to those already seen in the case of localized moments in metals.

We have studied p-type alloys of PbTe:Mn by electron spin resonance (ESR) and transport methods. For the transport measurements, we used a rf method (helicon wave propagation) which gives the mobility of the bulk material. From the mobility measurements, we deduce the total scattering cross section of the manganese impurity. The spin exchange interaction J is responsible for the ESR linewidth due to the carriers. From the deduced value of J, we calculate the spin-flip part of the cross section.

II. Sample preparation and experimental techniques.

The alloys were prepared from PbTe and MnTe with purities of 99.9999 %. In order to avoid the formation of manganese oxide, the MnTe was introduced into the final ingot through a master alloy of MnTe and PbTe. The method we used to obtain single crystals was the following : A zone melting with a very thin zone (5-10 mm) and low speed (1 mm/h) was conducted on an ingot of PbTe along which a measured quantity of powder of the master alloy was homogeneously scattered. This method provides good solid solutions, which are homogeneous a few centimeters away from each end of the ingot, and avoids segregation.

Samples of 6 x 4 X 2 mm^3 were wire cut and electrolytically etched so that at least 300μ were removed from the surface to erase all traces of mechanical treatment.

Table I lists the concentrations of the samples we studied. The number of carriers was determined by helicon dimensional resonance and the manganese concentration by an electron microprobe[4] and chemical analysis. We found that the carrier concentration is independent of the quantity of manganese present. The manganese is neither a donor nor an acceptor, showing that the Mn energy levels do not lie in the gap.

The measurements were performed on a conventional 10-GHz ESR spectrometer and on a nuclear magnetic spectrometer previously used for helicon experiments[5] with a frequency range of 2-16 MHz.

TABLE I. Concentrations and peak-to-peak experimental linewidths (in G) of the five samples studied.

Sample	Mn concentration (in ppm)	Carrier concentration (in cm^{-3})	4.2°K	Linewidth at 77°K	300°K
No. 10	150	3.4×10^{18}	7	20	...[a]
No. 12	500	1.2×10^{18}	10	17	30
No. 9	1350	3.7×10^{18}	14	27	60
No. 11	2000	1.2×10^{19}	17.5	42	...[b]
No. 8	3000	3.2×10^{18}	22.5	36	65

[a] The line was not seen at 300°K because of the small Mn content.

[b] As explained in the text, the line of sample 11 was too broad to be seen.

III. Presentation and interpretation of experimental results.

A. Resistivity and impurity cross section.

Pure PbTe has a very low resistivity at low temperatures ($\approx 10^{-5}\Omega$cm) due to the high mobility of the carriers, over 10^6 cm^2/V sec for the best crystals. In our samples, the mobility is significantly lower (2×10^4 to 2×10^5 cm^2/V sec). The mobility is deduced from helicon dimensional resonances[6] which exist under certain conditions. Consider a slab of thickness t in which helicon waves can propagate. The calculation of the complex helicon impedance leads to two limiting cases for t larger or smaller than the helicon penetration depth δ. In the case $t \gg \delta$, the helicon wave penetrates only a little into the sample and there are no resonances. In the other case $t \ll \delta$, there are resonances when the sample contains a half-integer number of wavelengths. Since helicon waves only exist when a large dc magnetic field is applied, there will be an onset of the resonances for a given magnetic field (see point A in Fig. 1). This onset is ruled by a condition of the form $\omega_c \tau \approx 1$. However, as explained in Ref.(6), the precise condition at point A is

$$\omega_c \tau = q \frac{1}{2} \pi \qquad (1)$$

where q is an integer such that 2q + 1 is the number of the half-wavelengths contained in the sample. Thus, from Eq.(1) we obtain a value of τ and, hence, of the mobility. The accuracy of the absolute values for the mobility is approximately $\pm$ 20 %. However, this method determines directly the mobility,

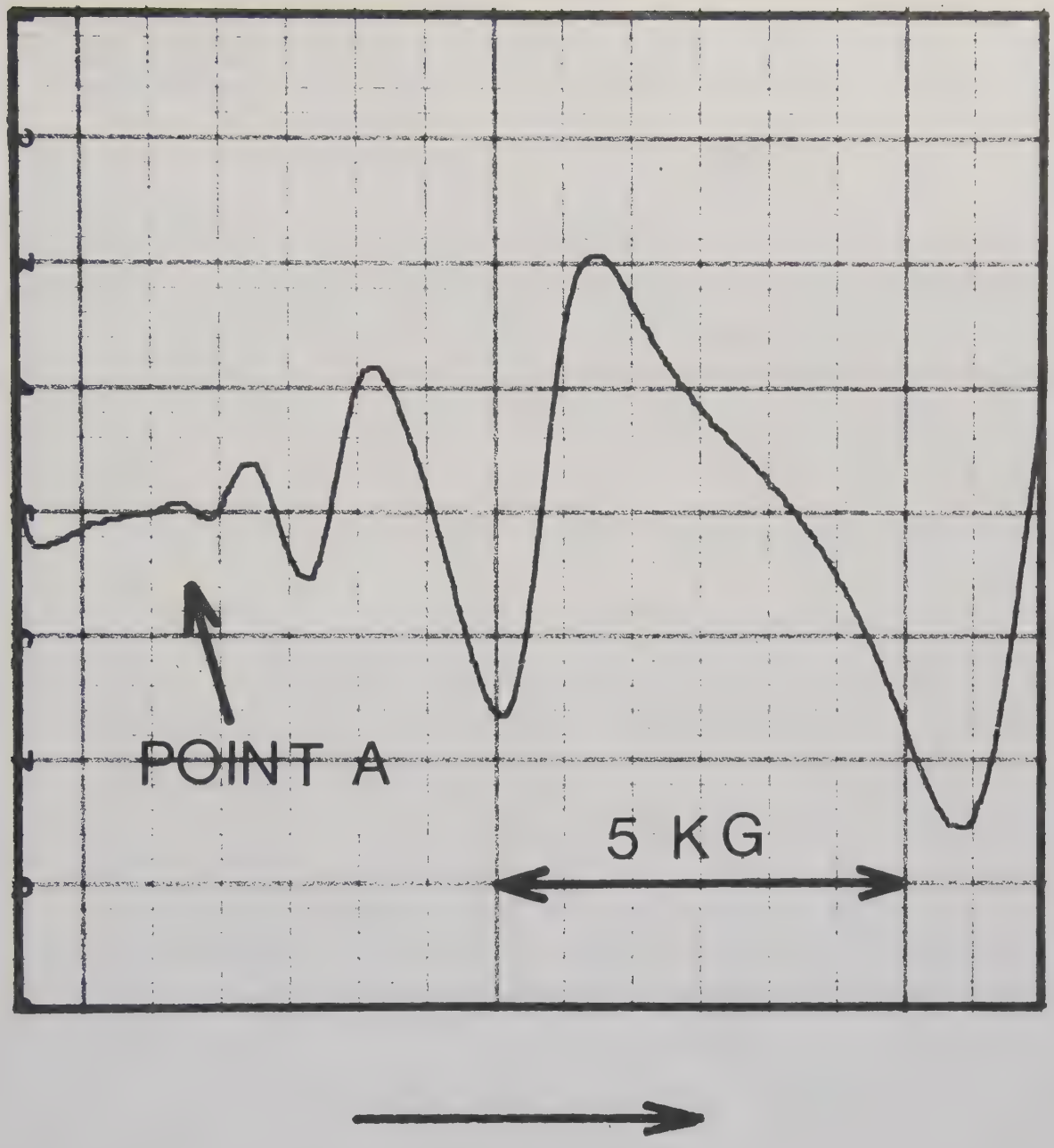

FIGURE 1

Typical helicon resonance curve at 4.2°K. Point A shows the only onset of the resonances.

and, being a rf method, avoids the difficulty of soldering electrodes and of measuring very low resistivity.

The mobility is plotted on Fig. 2 versus the Mn concentration. These results show that the mobility is limited by the manganese impurities, at least for concentrations above a few hundred ppm. We can therefore calculate the corresponding scattering cross section from[7]

$$\sigma_{scatt} = (\pi/3)^{1/3} \, (2e/h)(1/\mu \, Nn^{1/3}) \qquad (2)$$

where μ is the mobility, N the impurity concentration, and n the carrier density. We find the value $\sigma_{scatt} = 5 \times 10^{-16} cm^2$.

B. ESR and spin-flip cross section.

The ESR experiments were performed to measure quantitatively the weak exchange interaction between the carriers and the manganese impurities. The six lines of the Mn hyperfine structure have already been seen in Mn-doped PbTe, PbSe, and PbS ; however, when it was seen, emphasis was put on PbSe : Mn and on the effect of the matrix on the localized electronic wave function using g-shift measurements.[8] In the present work, we study the exchange interaction between the carrier and localized electron spins by measuring the ESR linewidth as a function of carrier concentration and temperature.

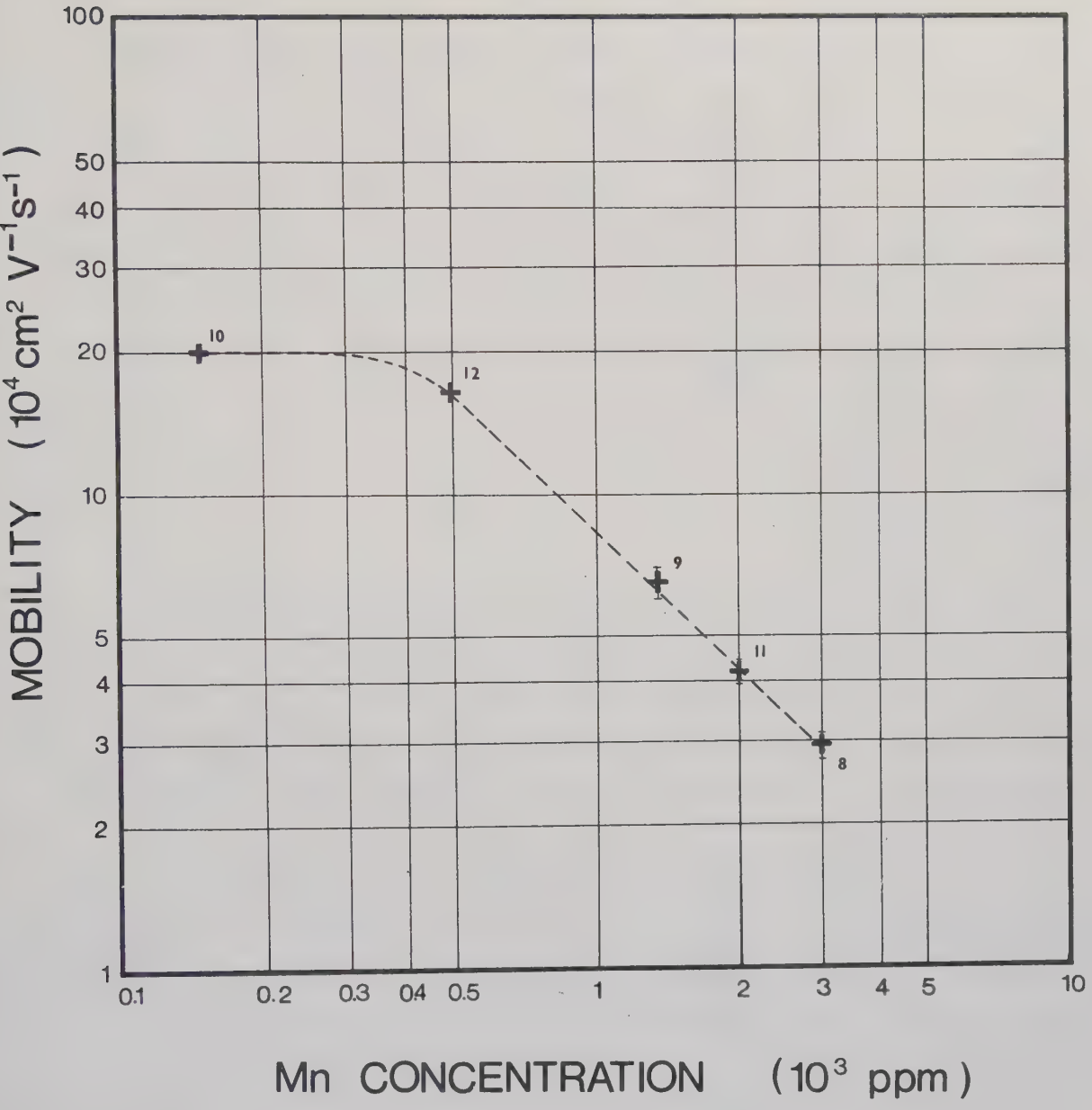

FIGURE 2

Carrier mobility at 4.2°K, as deduced from the abscissa of point A of Fig. 1. The mobility, except for very low Mn content, is limited by manganese scattering as shown by the - 1 slope of the line. The numbers on the figure refer to the samples of Table I.

The experimental data is shown in Table I. The linewidth increases with temperature. At low temperatures (4.2°K), one sees that the linewidth is controlled by the Mn concentration ; whereas, for higher temperatures, the Mn concentration is not the important parameter. In the following, we will show that, at 77 and 300°K, the carrier concentration is the dominant factor. At 300°K, there are rather large uncertainties in the determination of the linewidths because they are of the order of the hyperfine splitting. For sample 11, with the highest concentration of carriers , the lines completely vanish.

To interpret our results we distinguish three contributions to the linewidth : (i) the width of a single Mn atom in a PbTe matrix (excluding the effect of the carriers), (ii) the Mn-Mn dipolar broadening, and (iii) the width due to the effect of the carriers, which we shall study in detail.

(i) Linewidth of a single Mn atom. In Fig. 3, the measured linewidths at 4.2°K are plotted versus the manganese concentration. The experimental points fit well on a straight line which extrapolates to a value of approximatively 7G. This extrapolated linewidth is mainly due to the hyperfine interaction with neighboring nuclei and does not vary very much with temperature.

(ii) Linewidth due to the dipolar broadening. At 4.2°K, the effect of the carriers on the linewidth is very small ; therefore, we will neglect their presence. The linear dependence (Fig. 3) of the linewidth on Mn concentrations is explained by a Mn-Mn dipolar coupling. To obtain the

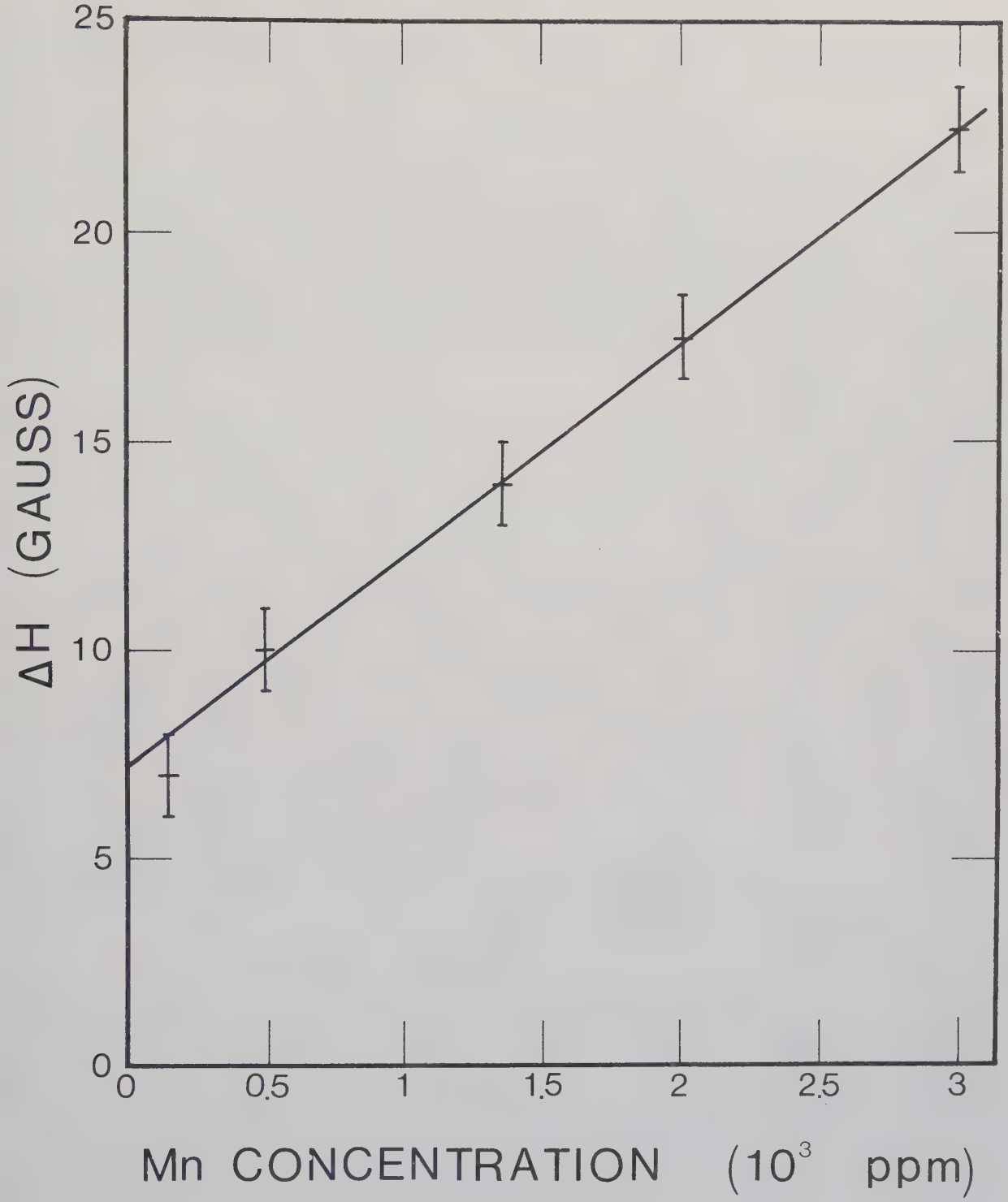

FIGURE 3

ESR linewidth measurements at 4.2°K. At this temperature, there is no contribution due to the carriers and we see the effect of the Mn-Mn dipolar broadening on the Mn resonance line.

contribution due to the dipolar broadening, we subtract the extrapolated width of 7G. This dipolar contribution is in complete agreement with the calculated one using the moments method.[9] It is noted that the impurity concentrations of our samples fall well within the limit of high dilution where the dipolar broadening is proportional to the concentration rather than to the square root of the concentration.

(iii) Linewidth due to the carriers. We have subtracted the dipolar broadening from the experimental linewidths and plotted the results in Fig. 4. As we discussed above, the remaining width at 4.2°K is that of a single Mn atom. We will attribute the increase of the linewidth at 77 and 300°K to the carriers. This carrier-dependent linewidth depends only on carrier concentrations as exemplified by the three samples (samples 8, 9 and 10 in Table I), with almost the same carrier density, which have nearly the same linewidth although they have quite different Mn concentrations.

We interpret the dependence of the linewidth on carrier concentration (Fig. 4) and its increase with temperature in terms of a Korringa relaxation mechanism via a spin-exchange interaction between localized electrons and carriers. We write the spin-exchange part of the Hamiltonian as $J \vec{S}.\vec{s}(\vec{r})$ where $\vec{S}$ is the impurity spin and $\vec{s}(\vec{r})$ the carrier spin density. The PbTe : Mn alloys contain two sets of spins : One set is attached to the electrons on the Mn impurities with a g factor of 2, the other one to the conduction holes with a g factor varying between 15 and 57 depending on crystalline orientation.[10] The two sets of spins are coupled by the

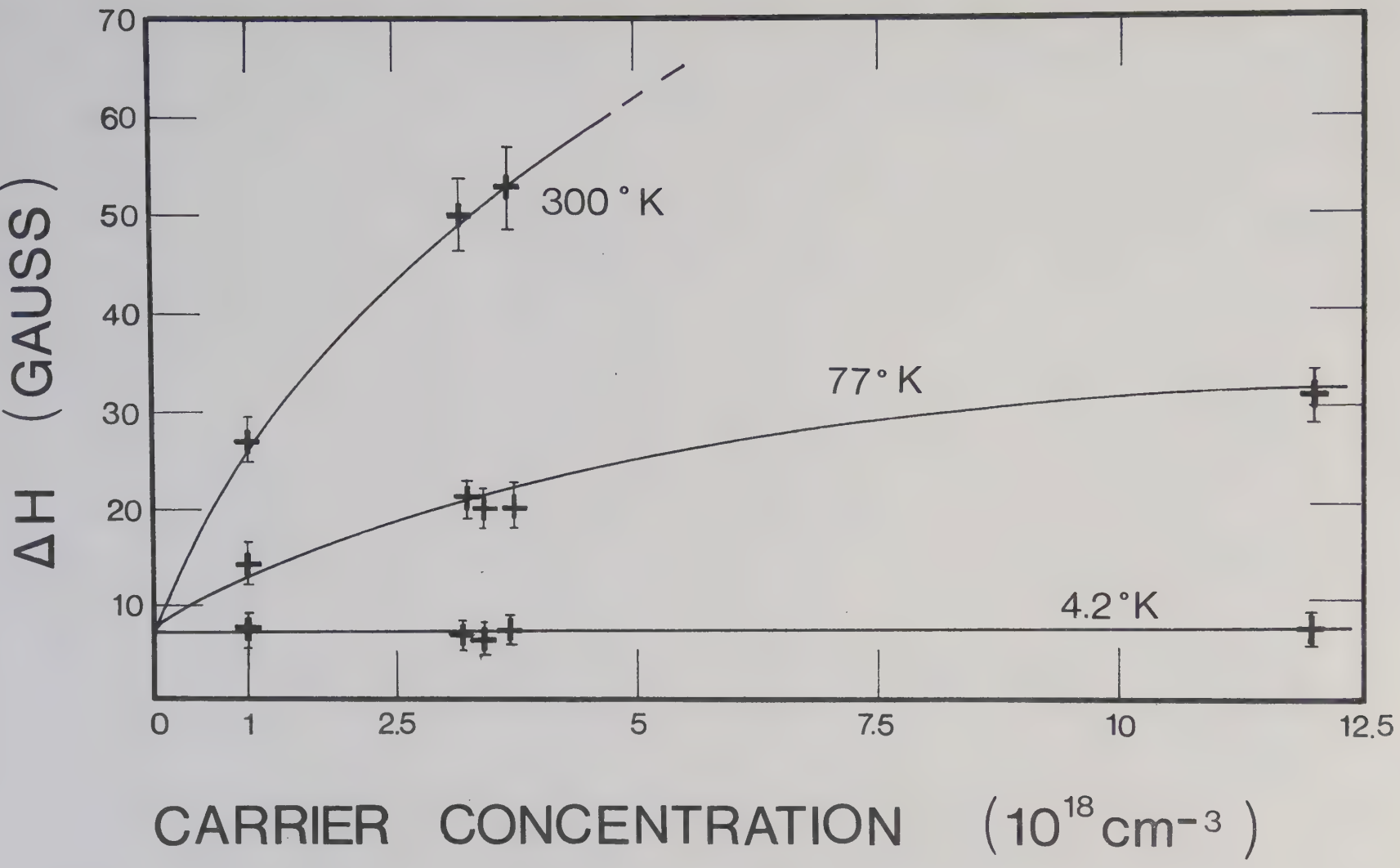

FIGURE 4

Linewidth for several temperatures versus carrier concentration after substraction of the Mn-Mn dipolar broadening. As shown by the three intermediate samples, which have very different Mn concentrations, the linewidth depends only on carrier concentration. The curve is the calculated one, using the Korringa relation [Eq.(3)], and the value for J of 0.07 eV. The above fit is thus obtained with J as the only adjustable parameter.

exchange interaction $J \vec{S}.\vec{s}(\vec{r})$. This situation of two systems of spins with quite different g values is very similar to the relaxation of nuclei by conduction electrons in metals where the contact Hamiltonian $A \vec{I}.\vec{S}$ is responsible for the relaxation. The relaxation time is obtained from the Korringa formula[11]

$$\frac{1}{T_1} = \frac{64\pi}{\hbar} J^2 \left[\rho(E_F)\right]^2 kT \qquad (3)$$

The condition of application of the Korringa mechanism to the problem of the relaxation of electronic localized spins by carriers is discussed in the Appendix.

The carrier density $\rho(E_F)$ has to be calculated for each sample and each temperature ; we used the formulas given by Sapoval[12] which take into account the corrections for temperature and non-parabolicity of the band. Thus, with $\rho(E_F)$ and Eq.(3) we obtain a value of J corresponding to each experimental point of Fig. 4. The entire experimental data is well explained by the value $J = 0.07 \pm 0.01$ eV.

From this value of J we compute the spin-flip scattering cross section due to the $J \vec{S}.\vec{s}(\vec{r})$ term in the Hamiltonian from[13]

$$\sigma_{sf} = \frac{3}{2\hbar} \frac{n}{v_F E_F} J^2 S(S+1) \qquad (4)$$

Since the Fermi velocity v_F is not isotropic, we have calculated an upper limit for σ_{sf} by taking the smallest value for v_F. We find $\sigma_{sf} = 4 \times 10^{-19}$ cm^2.

. Conclusion.

Our measurements give precise data for the scattering of carriers by manganese impurities in PbTe. We have measured the total scattering cross section of a manganese impurity and the spin-flip part of this cross section. The total scattering cross section ($\sigma_{scatt} = 5 \times 10^{-16}$ cm^2) is small, of the order of atomic dimensions ; it has the same value as that of several nonmagnetic donor impurities, for which the measured value is 4×10^{-16} cm^2.[14] Another point to be noted is that manganese is not a dopant in PbTe. Furthermore, we studied the spin exchange between localized electrons and carriers by measuring its effect on the ESR linewidth. We measured the exchange constant $J = 0.07 \pm 0.01$ eV. This leads to a value of the spin-flip scattering cross section ($\sigma_{sf} = 4 \times 10^{-19}$ cm^2) three orders of magnitude smaller than that of σ_{scatt}. Electron spin resonance was the adequate tool to measure such a small spin-flip scattering cross section. The consequence is that we feel there is little hope of observing the effect of the spin exchange on transport properties.

Appendix

In this Appendix, we attempt to clarify the validity of using a Korringa mechanism to explain the observed linewidth.

The physical picture is that of two systems of spins placed in a magnetic field $\vec{H}$ with resonant frequencies ω_s for the carriers and ω_d for the localized spins. As long as the exchange coupling between these two systems is small compared to the energy difference $\hbar(\omega_d - \omega_s)$, one can apply a perturbation treatment which is precisely the Korringa calculation. This condition can be expressed as $1/\tau_s < \omega_d - \omega_s$, τ_s being the lifetime of a carrier spin due to the exchange interaction.

Furthermore, the longitudinal and transverse relaxation times are equal in this case because of the very short correlation time associated with the Korringa relaxation process.

When the g factors of the two systems of spins become approximately equal, or more precisely when the exchange coupling becomes large compared to the energy difference $\hbar(\omega_d - \omega_s)$, a perturbation treatment is no longer valid. This is the case of dilute magnetic impurities in metals. This case has been treated by Hasegawa,[15] whose model leads to a set of phenomenological equations in which the transverse magnetization of the two spin systems are coupled, whereas in the "Korringa case", they are not. This coupling leads to effects such as the "bottleneck effect" found by Gossard et al.[16] Such effects cannot occur in our case because of the absence of a coupling between the transverse magnetizations of the impurity and the carrier spins.

References

1 - M.D. DAYBELL and W.A. STEYERT, Rev. Mod. Phys., 40, 380 (1968).

2 - J.E. LEWIS and M. RODOT, J. Phys. (Paris), 29, 352 (1968).

3 - J. COHEN, A. GLOBA, P. MOLLARD, H. RODOT and M. RODOT, J. Phys. (Paris), 29, 142 (1968).

4 - R. CASTAING, Advance in Electronics and Electron Physics (Academic, New York, 1961), Vol. XIII, p. 317.

5 - B. SAPOVAL, Phys. Rev. Letters, 17, 241 (1966).

6 - C.R. LEGENDY, Phys. Rev., 135, A1713 (1964).

7 - R.S. ALLGAIER and W.W. SCANLON, Phys. Rev., 111, 1029 (1958).

8 - J.H. PIFER, Phys. Rev., 157, 272 (1967).

9 - A. ABRAGAM, The Principles of Nuclear Magnetism (Oxford U. P., Oxford, England, 1961), Chap. IV.

10 - C.K.N. PATEL and R.E. SLUSHER, Phys. Rev., 177, 1200 (1969).

11 - The factor 64 instead of 4 in the Korringa formula arises from the shape of the Fermi surface of PbTe (four ellipsoids centered at the L points of the Brillouin zone in the four equivalent <111>directions). The probabilities of a simultaneous electron-electron

spin flip involves wave vectors belonging either to the same ellipsoid or to two adjacent ones (intravalley or intervalley processes). We thus get 16 equivalent terms provided that we take for $\rho(E_F)$ the density of states for each ellipsoid.

12 - B. SAPOVAL, J. Phys. (Paris), 29, 133 (1968).

13 - Z. BEAL-MONOD and R.A. WEINER, Phys. Rev., 170, 552 (1968).

14 - Y. KANAI, R. NII and N. WATANABE, J. Appl. Phys., 32, 2146 (1961).

15 - H. HASEGAWA, Progr. Theoret. Phys. (Kyoto), 21, 483 (1959).

16 - A.C. GOSSARD, A.J. HEEGER and J.H. WERNICK, J. Appl. Phys., 39, 1251 (1967).

Chapitre III

RESISTIVITE DEPENDANT DU SPIN DANS LE SILICIUM A BASSE TEMPERATURE

. Introduction.

Nous décrivons dans ce chapitre une expérience de diffusion dépendant du spin d'électrons de conduction photocréés par les donneurs neutres dans le silicium à basse température. Le modèle qui permet d'expliquer les résultats fait appel à la théorie de la diffusion d'électrons de basse énergie (0-10 meV) par des atomes d'hydrogène (diffusion e-H) dans le vide. Un premier aspect de notre travail est donc de transposer l'expérience idéale (diffusion e-H dans le vide très difficile en pratique à cause des énergies mises en jeu) dans un solide. On étudie la résistivité en fonction de la polarisation des spins électroniques.

Un deuxième aspect tout aussi important est l'étude des impuretés paramagnétiques dans un semiconducteur par une technique très sensible permettant, dans certains cas, la caractérisation de ces impuretés.

Notons dès à présent que, contrairement à l'idée généralement admise que le spin joue peu dans les phénomènes de transport, il s'agit ici de très gros effets : la résistivité peut varier d'un facteur 2 quand on modifie l'aimantation de spin.

Le silicium, à basse température, constitue un cas particulièrement favorable. En effet :

1) - à la température de l'hélium liquide, il n'y a pas de porteurs libres ; ceux-ci peuvent être créés par de la lumière en nombre et en énergie variables suivant l'intensité et la longueur d'onde de la lumière excitatrice.

2) - les électrons liés aux donneurs neutres ont une très grande orbite ($\sim$20 Å) : ces impuretés ressemblent bien à des atomes d'hydrogène "géants", un électron célibataire gravitant autour d'un "noyau" qui, en première approximation peut être considéré comme ponctuel.

3) - les propriétés de résonance magnétique, notamment la relaxation du spin de cet électron célibataire sont très bien connues dans le cas du phosphore, donneur du groupe V.

4) - dans certaines limites de dopage, la mobilité des électrons de conduction photocréés est limitée essentiellement par les collisions sur les donneurs neutres.

Nous rappellerons dans un premier sous-chapitre les faits saillants relatifs aux quatre points ci-dessus.

Un deuxième sous-chapitre est consacré à la théorie de la mobilité dépendant du spin et au principe de nos expériences.

Un troisième décrit l'appareillage et les résultats expérimentaux.

La discussion de ces résultats forme la conclusion de ce chapitre.

II. Rappels.

A. Propriétés de transport des électrons de conduction photocréés dans le Silicium à très basse température.

Création d'électrons par de la lumière.

Dans un échantillon de silicium contenant N_D phosphores par cm^3 et N_A accepteurs (en général des atomes de bore, très difficiles à éliminer) la situation à la température de l'hélium liquide est la suivante : les N_A accepteurs ont capté chacun un électron et le nombre de phosphores ionisés N_D^+ est égal à N_A. Il y a $N_D - N_A$ phosphores neutres.

Lorsqu'on irradie avec de la lumière intrinsèque (énergie inférieure à celle de la bande interdite) on crée des électrons dans la bande de conduction à partir des donneurs neutres. Les électrons créés se recombinent sur les donneurs ionisés très efficaces. La concentration des électrons de conduction en régime permanent est donnée par :

$$n = G(N_D - N_A)\tau$$

où G est le taux de création par donneur neutre due à la lumière extrinsèque et τ le temps de recombinaison des électrons créés. Cette expression suppose $n \ll N_D - N_A$ ce qui sera toujours le cas dans nos expériences.

On peut mesurer indépendamment n et G[1] et en déduire une valeur pour τ. Les valeurs ainsi obtenues sont supérieures à toutes les déterminations théoriques[2,3,4,5]

qui ont tenté d'expliquer les énormes sections efficaces de capture des donneurs ionisés.

Lorsqu'on irradie avec de la lumière intrinsèque (énergie supérieure à celle de la bande interdite), on crée une paire électron-trou ; les électrons se recombinent préférentiellement sur les donneurs ionisés, les trous sur les accepteurs ionisés. Si l'intensité de la lumière est suffisante on arrive ainsi à neutraliser les donneurs et accepteurs ionisés. Pour les propriétés de transport, tout se passe alors comme si l'échantillon était parfaitement non compensé (absence d'accepteurs).

Mobilité des électrons photocréés.

A la température de l'hélium liquide, le silicium contient, nous l'avons vu, $N_D^+ = N_A$ phosphores ionisés et $N_D - N_A$ phosphores neutres. Les deux mécanismes responsables de la résistivité, diffusion sur les donneurs neutres et diffusion sur les donneurs ionisés, coexistent donc toujours à basse température. Il est important de connaitre l'importance relative de ces deux mécanismes en fonction de la température et de la concentration.

La mobilité due aux donneurs ionisés a été calculée par plusieurs auteurs. Le principe du calcul est celui de la diffusion par un potentiel coulombien tronqué, soit à la moitié de la distance moyenne entre impuretés ce qui conduit à la formule de Conwell-Weisskopf, (6), soit à une longueur d'écran déterminée par la densité des électrons de conduction, ce qui conduit à la formule de Brooks-Herring.(7) Dans notre cas, la densité electronique étant très faible, nous avons utilisé la formule

de Conwell-Weisskopf. La Fig. 1 représente une abaque de cette formule appliquée au cas du silicium. Selon la température et la concentration en donneurs ionisés, il existe essentiellement deux régions : l'une où la mobilité est proportionnelle à $N_A^{-1/3}\ T^{-1/2}$, l'autre où elle est proportionnelle à $N_A^{-1}\ T^{3/2}$. Expérimentalement, Levitt et Honig[1] trouvent une mobilité proportionnelle à $N_A^{-1/3}$ mais environ dix fois plus petite que celle donnée par la théorie. Cette différence semble difficile à expliquer bien que le calcul théorique considère des électrons à l'équilibre thermique alors que, dans l'expérience citée ci-dessus, les électrons de conduction sont photocréés avec une lumière énergique, et sont donc, probablement, "chauds".

La mobilité due aux donneurs neutres nécessite la solution d'un problème de collision du type électron-atome d'hydrogène dans un solide. Les effets dus aux spins respectifs des électrons de conduction et des électrons localisés sont importants et cette question constitue en fait l'objet de cette étude.

Cependant, on peut obtenir un ordre de grandeur de la mobilité due aux donneurs neutres en utilisant les résultats de la théorie de la diffusion e-H (cf. Paragraphe ci-dessous) et en faisant une moyenne des effets d'échange dus aux spins.[8] On en déduit une mobilité indépendante de la température et qui vaut, pour le silicium :

$$\mu_D = 2{,}8.10^{20}/N_D \quad cm^2/V.S$$

si N_D est exprimé en cm^{-3}.

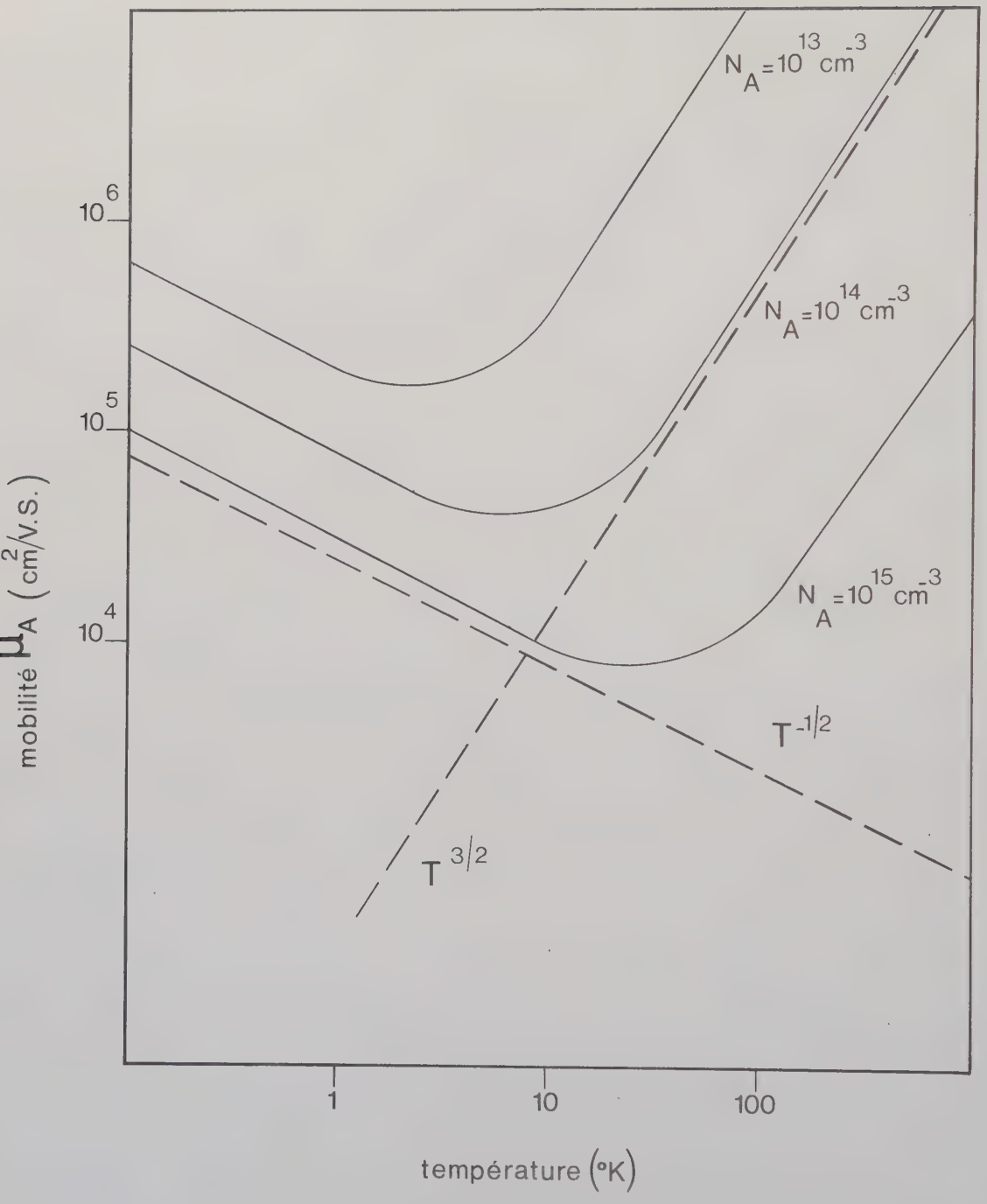

FIGURE 1

Mobilité due aux donneurs ionisés μ_A en fonction de la température et de la concentration en accepteurs.

Un calcul plus raffiné[9] aboutit à une mobilité qui croît aux très basses températures mais cette croissance n'a pas jusqu'à présent été observée expérimentalement.

B. Propriétés de résonance magnétique des électrons liés aux phosphores.

Le spectre de résonance magnétique des électrons liés aux phosphores neutres à très basse température est formé de deux raies distantes de 42 Gauss à cause de l'interaction hyperfine des électrons et des noyaux de phosphore (spin I = 1/2). Chaque raie a une largeur de 1 Gauss environ ; cette largeur est inhomogène ; elle est due à l'environnement aléatoire des noyaux de Si^{29}, seul isotope naturel du silicium à posséder un spin nucléaire (abondance naturelle : 4,7 %).

Ce spectre ainsi que les mécanismes de relaxation qui y sont liés ont fait l'objet de nombreux travaux, notamment de G. Feher[10] et de A. Honig.[11]

Pour analyser la résonance magnétique et les propriétés de relaxation, il faut distinguer trois systèmes électroniques : les électrons libres dans la bande de conduction, les électrons liés à des noyaux de phosphore de spin nucléaire I = + 1/2 et les électrons liés à des noyaux de phosphore de spin I = - 1/2.

La présence d'électrons de conduction délocalisés rend possible l'interaction des deux autres systèmes d'électrons. Dans une expérience de résonance magnétique, ces deux systèmes seront partiellement couplés, leur aimantation pourra relaxer l'une vers

l'autre : à cette relaxation entre les deux systèmes d'électrons liés est associé un temps caractéristique noté T_{ss}. Par ailleurs les électrons de conduction ont un temps de relaxation spin-réseau noté T_c. L'étude de ces deux relaxations ainsi que de mécanismes directs ne faisant pas intervenir les électrons de conduction permet d'étudier la relaxation spin-réseau de l'aimantation des électrons localisés sur les phosphores. Ce dernier temps de relaxation est noté T_s.

Cette description sommaire du système montre l'importance de la présence ou non d'électrons libres dans la bande de conduction, c'est-à-dire, à basse température, de la présence ou non d'irradiation lumineuse.

Nous commencerons par rappeler les résultats concernant la relaxation spin-réseau des électrons liés aux phosphores en l'absence de lumière.

La Fig. 2 (en dépliant à la fin de ce chapitre) schématise l'ensemble des temps caractéristiques associés aux divers mécanismes de relaxation sans et surtout avec lumière.

1) Relaxation en l'absence de lumière.

Plusieurs auteurs[12,13,14,15,16] ont étudié la relaxation des spins des électrons localisés sur les phosphores à basse température. Ces expériences ont été faites après qu'on eut réalisé l'importance critique de toute lumière parasite. Ces diverses expériences montrent qu'on peut écrire la vitesse de relaxation $1/T_s$ en l'absence de lumière sous la forme d'une

somme de termes correspondant chacun à un mécanisme particulier :

$$\left(\frac{1}{T_s}\right)_{\text{sans lumière}} = A_1 H^4 T + A_2 T^9 + A_3 \frac{cT}{H^{1/2}} + A_4 \exp\left(-\frac{\mathcal{E}}{kT}\right)$$

où A_i (i = 1 à 4) sont des constantes, H le champ magnétique, T la température, c la concentration des donneurs, $\mathcal{E}$ une énergie d'activation vers un état excité. Le premier processus proportionnel à H^4 et à T est un processus de relaxation à un phonon. Des calculs théoriques[17,18] conduisent bien à une dépendance en H^4 et T mais la valeur calculée de A_1 semble être quelque peu différente de la valeur expérimentale. Le second processus proportionnel à T^9 et indépendant du champ magnétique et de la concentration en phosphores est un processus Raman à deux phonons.[13] Le troisième processus, proportionnel à la concentration en impuretés est plus difficile à expliquer. Yang et Honig[16] proposent une explication fondée sur la diffusion de spin à partir de centres relaxant rapides formé de paire phosphore neutre-phosphore neutre. Le dernier processus est un processus Orbach.[14] Le calcul présenté dans la réf.(14) est en bon accord avec les résultats expérimentaux. Ce processus exponentiel ne devient efficace qu'à température relativement élevée ($\sim$10°K).

Les ordres de grandeurs des temps de relaxation correspondant à ces divers processus sont les suivants :

Pour T = 1,25°K, H = 3000 G, c = 4 x 10^{15} P/cm^3

1er terme (en H^4) : 640 minutes

2è terme (en T^9) : 2800 minutes

3è terme (en c) : 500 minutes

4è terme (en $\exp(-\mathcal{E}/kT)$: plusieurs siècles.

En fort champ magnétique ($\sim$10 KG) et en l'absence de lumière, le terme en H^4 domine avec un temps de 6 minutes.

2) Relaxation en présence de lumière.

Une irradiation en lumière extrinsèque crée, dans la bande de conduction, des électrons délocalisés ayant un temps de relaxation spin-réseau T_c de l'ordre de 10^{-7}s. Ce temps très court permet aux électrons de conduction même en petit nombre de jouer un grand rôle sur les temps T_{ss} et T_s s'il existe des interactions entre électrons de conduction et électrons localisés sur les phosphores.

Trois mécanismes élémentaires, à chacun desquels est associé un temps caractéristique, ont été distingués : ils permettent d'expliquer le temps T_{ss} d'échange de l'aimantation entre les deux raies hyperfines ainsi que le temps de relaxation global T_s [12] :

a) le temps d'interchange τ_i : Dans ce processus, un électron de spin σ venant d'un phosphore de spin nucléaire I est excité dans la bande de conduction puis capté par un phosphore de spin nucléaire $I' \neq I$; le spin électronique σ n'est pas modifié. L'inverse de ce temps est simplement égal au taux d'ionisation par la lumière G :

$$\frac{1}{\tau_i} = G$$

b) Le temps d'échange τ_{ex} : ce temps caractérise un processus de collision entre un électron de conduction et un électron

lié avec échange de spin. Ce temps est inversement proportionnel à la densité des électrons de conduction. Les expériences récentes de Lépine[19] conduisent à la valeur suivante pour $1/\tau_{ex}$:

$$\frac{1}{\tau_{ex}} = 24,6 \times 10^{-7} \times n \quad s^{-1}$$

si n est exprimé en cm^{-3}. Les expériences antérieures de Honig conduisent à une valeur inférieure de $1/\tau_{ex}$ ($6,3.10^{-7}$ n) mais le résultat de la Réf. 19 est très direct et semble le plus proche de la réalité, compte-tenu de mesures indépendantes[20] donnant un résultat très voisin de celui de Lépine.

c) Le temps d'échange direct entre voisins $\tau_{dir.}$: ce processus, moins bien mis en évidence expérimentalement[1] décrirait l'échange de spin entre un électron sur une orbite excitée, assez étendue pour recouvrir en partie une orbite fondamentale d'un phosphore voisin. Des mesures graphiques faites sur la courbe expérimentale[1] donnent :

$$\frac{1}{\tau_{dir.}} = \frac{1,25 \times 10^{23}}{(N_D^\circ)^{3/2}} \quad s^{-1}$$

où N_D° est la concentration des donneurs neutres (en cm^{-3}).

Le temps d'échange T_{ss} des deux raies hyperfines est la résultante de ces trois mécanismes et vaut :

$$\frac{1}{T_{ss}} = \frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_{ex}} + \frac{1}{\tau_{dir}}$$

Temps de relaxation T_s :

La relaxation spin-réseau des électrons localisés sur les phosphores peut être schématisée sur la figure suivante

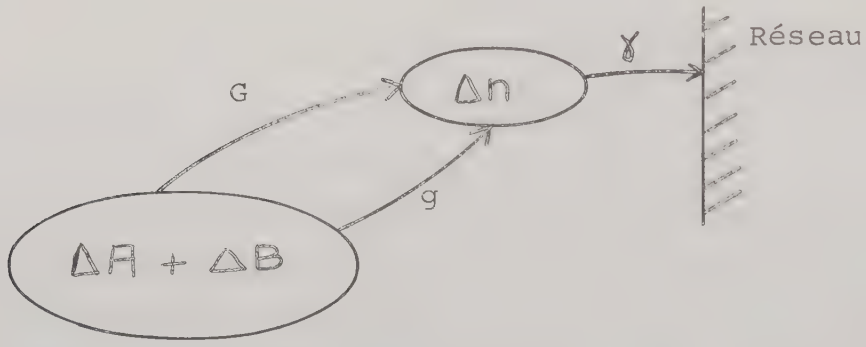

FIGURE 3

On suppose, pour simplifier, que les spins relaxent vers la valeur d'équilibre zéro. A et B représentent les spins électroniques localisés sur des noyaux de phosphore à spin nucléaire + et - respectivement ; ΔA représente la polarisation du système de spins A ($\Delta A = A_+ - A_-$) et Δn celle des électrons de conduction ($\Delta n = n_+ - n_-$) ; γ est l'inverse du temps de relaxation spin-réseau des électrons de conduction $\left(\gamma = \frac{1}{T_c}\right)$; G et g sont les vitesses de relaxation entre le système A + B et le système des électrons de conduction.

Les équations d'évolution s'écrivent :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial \Delta A}{\partial t} = -G\,\Delta A + \dfrac{1}{2} g\,\Delta n \\ \dfrac{\partial \Delta B}{\partial t} = -G\,\Delta B + \dfrac{1}{2} g\,\Delta n \\ \dfrac{\partial \Delta n}{\partial t} = G(\Delta A + \Delta B) - g\,\Delta n - \gamma \Delta n \end{cases}$$

Le temps de relaxation T_s est celui de l'ensemble $(\Delta A + \Delta B)$. On peut écrire :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial(\Delta A + \Delta B)}{\partial t} = - G(\Delta A + \Delta B) + G\,\Delta n \\ \dfrac{\partial \Delta n}{\partial t} = G(\Delta A + \Delta B) - g\,\Delta n - \gamma \Delta n \end{cases}$$

On voit que la présence du terme $\gamma \Delta n$ rend la relaxation non exponentielle. Cependant, si G est très inférieur à g (ce qui est toujours le cas), on trouve que la décroissance de $\Delta A + \Delta B$ est pratiquement exponentielle et que le temps de relaxation T_s est donné par :

$$\frac{1}{T_s} \simeq G\ \frac{\gamma}{g + \gamma}$$

Pour préciser ce temps T_s, nous étudierons quelques cas limites:

a) l'interchange (τ_i) est prépondérant

Dans ce cas, $G = 1/\tau_i$ et $g = 1/\tau$ où τ est le temps de vie des électrons de conduction.

On a donc : $\dfrac{1}{T_s} = \dfrac{1}{\tau_i} \times \dfrac{\tau}{T_c + \tau}$

b) l'échange (τ_{ex}) est prépondérant

Dans ce cas, $G = 1/\tau_{ex}$ et $g = \dfrac{N}{n}\ \dfrac{1}{\tau_{ex}}$ ainsi qu'il ressort de l'équation d'évolution à l'équilibre $\left(\dfrac{\partial \Delta(A + B)}{\partial t} = 0\right)$

On a, dans ce cas : $\dfrac{1}{T_s} = \dfrac{1}{\tau_{ex}}\ \dfrac{n/T_c}{n/T_c + N/\tau_{ex}}$

Expérimentalement, on constate que $T_s \gg \tau_{ex}$. On a alors :

$$\frac{1}{T_s} \simeq \frac{n}{N} \times \frac{1}{T_c}$$

Cette dernière relation décrit simplement un effet de goulot d'étranglement dans la relaxation des spins localisés sur les phosphores.[21]

C. Diffusion électron-atome d'hydrogène. Application dans un solide.

Le calcul de la diffusion d'un jet d'électrons de basse énergie par des atomes d'hydrogène a été abondamment traité par les théoriciens pour deux raisons : d'abord, c'est le cas le plus simple de collision à plusieurs corps, ensuite, les récents progrès des calculateurs électroniques ont permis de résoudre avec suffisamment de précision les équations intégro-différentielles qu'on rencontre dans ce type de problème. Trois étapes ont marqué la résolution de ce problème : dans la première on ne tient pas compte des états excités de l'atome d'hydrogène, ni de l'échange entre les deux électrons[22] ; dans la seconde, on ignore toujours les états excités, mais on tient compte de l'échange[23] ; dans la troisième, on inclut le premier ou les deux premiers états excités.[24,25,26] Les plus récents raffinements sont des calculs variationnels qui tiennent compte de la distorsion et de la polarisation atomique.[27,28,29,30] Sans rentrer dans le détail de ces calculs assez complexes, disons que les derniers travaux donnent des résultats sensiblement voisins qui sont probablement exacts à quelques pourcents près. Les longueurs de diffusion singulet et triplet a_s et a_t calculées dans la Réf. (28) sont les suivants pour des électrons incidents d'énergie nulle :

$$a_t = 1{,}7686 \times \text{rayon de Bohr}$$
$$a_s = 5{,}965 \times \text{rayon de Bohr}$$

soit un rapport des sections efficaces singulet sur triplet

(Σ_S/Σ_T) d'environ 10. Ce rapport Σ_S/Σ_T décroît très vite quand l'énergie des électrons incidents augmente. A des énergies correspondant à des températures de l'ordre de 100°K, il n'y a pratiquement plus de différence entre Σ_S et Σ_T.

Diffusion dépendant du spin dans le silicium.

Des expériences préliminaires de collisions dépendant du spin ont été faites dans le silicium.[31,32,33] Elles utilisent pour leur interprétation les résultats de la théorie des collisions e-H.

Dans l'expérience de Maxwell et Honig[32], on mesure le courant, c'est-à-dire la résistivité d'un échantillon de silicium de type n dopé à 2×10^{16} Phosphores/cm^3, en présence d'irradiation lumineuse en fonction de la polarisation des spins électroniques. En fait, l'expérience permet de suivre l'évolution du photocourant quand on passe de l'aimantation à l'équilibre dans 0,8 KG à l'aimantation à l'équilibre dans 12 KG, la température étant maintenue à 0 4°K.

On constate une importante variation de la résistance de l'échantillon quand le champ magnétique passe de 0,8 à 12 KG. Cet effet est expliqué en terme de diffusion dépendant du spin. La formule utilisée par Honig[31] pour la résistivité est de la forme :

$$\frac{1}{\rho} = a + b\,P^2$$

où a et b sont deux constantes et P la polarisation des spins des électrons liés aux phosphores. Cette formule ne nous semble

pas correcte et, dans la partie suivante, nous calculons la conductibilité directement à partir de l'équation de Boltzmann.

III. Théorie de la conductibilité dépendant du spin.

Dans cette partie, nous calculons d'abord la conductibilité d'un échantillon de silicium dans le cas où celle-ci ne dépend que des collisions sur les impuretés neutres.

Soient n_+ et n_- électrons de conduction, les signes + et - se référant aux deux états de spin possibles.

Soient N_+ et N_- donneurs.
On pose :

$$n_+ + n_- = n$$

$$N_+ + N_- = N$$

$$n_+ - n_- = p\ n$$

$$N_+ - N_- = P\ N$$

p et P sont les polarisations respectives des électrons de conduction et des électrons localisés sur les donneurs.

Les fonctions d'onde singulet et triplet peuvent être schématisées de la façon suivante :

$|+ - > - |- + >$ singulet, section efficace Σ_S

$|+ - > + |- + >$ } triplet, section efficace Σ_T

$|+ + >$ }

$|- - >$ }

(Dans l'écriture $|s,s'\rangle$, le premier indice représente le spin d'un électron de conduction, le deuxième le spin d'un électron localisé). Les sections efficaces correspondant aux fonctions $|s, s'\rangle$ sont :

$|+ -\rangle$ section efficace $\frac{\Sigma_S + \Sigma_T}{2}$

$|- +\rangle$ " " $\frac{\Sigma_S + \Sigma_T}{2}$

$|+ +\rangle$ " " Σ_T

$|- -\rangle$ " " Σ_T

Dans la suite on fera l'approximation de la diffusion "s" pour les collisions.

Soit $f(s, \vec{k}, t)$ la probabilité d'occupation à l'instant t de l'état $(s,\vec{k})$.

L'équation de Boltzmann s'écrit :

$$\frac{d\, f\, (s, \vec{k}, t)}{dt} = -\frac{\vec{F}_{ext}}{\hbar} \vec{\nabla}_k\, f + \left(\frac{\partial f(s,\vec{k},t)}{\partial t}\right)_{collisions} \qquad (1)$$

où $\vec{F}_{ext}$ représente les forces extérieures appliquées.

Nous calculerons $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{collisions}$; le régime stationnaire $\left(\frac{df}{dt} = 0\right)$ nous permettra de déterminer f, puis la conductibilité.

$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll.}$ est la somme de deux termes : $\left(\frac{\partial f_+}{\partial t}\right)_{coll}$ et $\left(\frac{\partial f_-}{\partial t}\right)_{coll}$

Nous expliciterons le calcul du premier terme, le second s'effectuant d'une manière analogue.

D'une façon générale, on a :

$$\left(\frac{\partial f_k}{\partial t}\right)_{coll} = \int \left[-f_k(1-f_{k'}) + f_{k'}(1-f_k)\right] \; Q(\vec{k},\vec{k'}) \; d\vec{k'} \qquad (2)$$

où $Q(\vec{k},\vec{k'})$ est la probabilité de transition de l'état $\vec{k}$ à l'état $\vec{k'}$. Ici :

$$\left(\frac{\partial f(+,\vec{k},t)}{\partial t}\right)_{coll} = -f(+,\vec{k},t) \sum_{k'}' \underbrace{\left\{\left[\theta\left(\frac{\Sigma_S+\Sigma_T}{2}\right)\left(1-f(-,\vec{k},t)\right)+(1-\theta)\left(\frac{\Sigma_S+\Sigma_T}{2}\right)\left(1-f(+,\vec{k},t)\right)\right] \frac{1-}{2}\right.}_{\text{collisions sur un } N^- \; (\Sigma_S \text{ ou } \Sigma_T)}$$

$$\underbrace{+ \; \Sigma_T \left(1-f(+,\vec{k'},t)\right) \; \frac{1+P}{2}}_{\text{collisions } \Sigma_T \text{ sur un } N^+}$$

$$+ \left[1-f(+,\vec{k},t)\right] \sum_{k'}' \underbrace{\left\{\left[\theta\left(\frac{\Sigma_S+\Sigma_T}{2}\right) \; f(-,\vec{k'},t) + \Sigma_T f(+,\vec{k'},t)\right] \; \frac{1+P}{2}\right.}_{\text{collisions } \Sigma_T \text{ ou } (\Sigma_S+\Sigma_T) \text{ sur un } N^+}$$

$$\underbrace{+(1-\theta) \; \frac{\Sigma_S+\Sigma_T}{2} \; \left[f(+,\vec{k'},t)\right] \; \frac{1-P}{2}}_{\text{collisions } \Sigma_S \text{ ou } \Sigma_T \text{ sur un } N^-} \qquad (3)$$

où Σ' indique qu'on fait la somme sur tous les $\vec{k'}$ sauf $\vec{k'}=\vec{k}$. Le nombre θ compris entre 0 et 1 indique la probabilité qu'il y ait ou non échange de spin lors d'une collision. Le résultat final, compte-tenu des approximations faites ne dépend pas de θ.

Pour simplifier l'écriture, nous poserons :

$$f(+, \vec{k}, t) = f_+$$

$$f(+, \vec{k'}, t) = f'_+$$

En utilisant les égalités :

$$\sum' f'_+ = n \frac{1+p}{2} - f_+$$

$$\sum' f'_- = n \frac{1-p}{2} - f_-$$

On obtient :

$$\left(\frac{\partial f_+}{\partial t}\right)_{coll} = -f_+ \sum' \left(\frac{\Sigma_S + \Sigma_T}{2} \times \frac{1-P}{2} + \Sigma_T \frac{1+P}{2} \right)$$

$$+ \left(n \frac{1+p}{2} - f_+ \right) \left[\Sigma_T \frac{1+P}{2} + (1-\theta) \frac{\Sigma_S + \Sigma_T}{2} \times \frac{1-P}{2} \right]$$

$$+ \left(n \frac{1-p}{2} - f_- \right) \left[\theta \frac{\Sigma_S + \Sigma_T}{2} \frac{1+P}{2} \right] \qquad (4)$$

Le fait que les électrons soient non dégénérés permet de négliger f_+ ou f_- devant 1 ; la densité d'état équivalente de la bande de conduction n_c est très supérieure à n. Ces approximations

permettent d'écrire :

$$\left(\frac{\partial f_+}{\partial t}\right)_{coll} = - f_+ + n_c \left(\frac{\Sigma_S + \Sigma_T}{2} \times \frac{1 - P}{2} + \Sigma_T \times \frac{1 + P}{2} \right)$$

$$+ \frac{n}{2} \left\{ \frac{\Sigma_S + \Sigma_T}{2} \left[(1 - \theta) \frac{1 - P}{2} + \theta \frac{1 + P}{2} \right] + \Sigma_T \frac{1 + P}{2} \right\}$$

$$+ \frac{np}{2} \left\{ \Sigma_T \frac{1 + P}{2} + \left[(1 - \theta) \frac{1 - P}{2} - \theta \frac{1 + P}{2} \right] \frac{\Sigma_S + \Sigma_T}{2} \right.$$

Cette équation différentielle peut être linéarisée en posant :

$$f_+ = f_{o+} + g_+$$

où f_{o+} est la solution stationnaire de l'équation précédente.
On obtient ainsi le système :

$$\left(\frac{\partial g_+}{\partial t}\right)_{coll} = -g_+ \, n_c \left[\frac{\Sigma_S + \Sigma_T}{2} \frac{1-P}{2} + \Sigma_T \frac{(1+P)}{2} \right]$$

(5)

$$\left(\frac{\partial g_-}{\partial t}\right)_{coll} = -g_- \, n_c \left[\frac{\Sigma_S + \Sigma_T}{2} \frac{1+P}{2} + \Sigma_T \frac{(1-P)}{2} \right]$$

L'équation de Boltzmann en régime stationnaire s'écrit :

$$\begin{cases} \left(-\frac{\partial f_o^+}{\partial \varepsilon}\right)\vec{F}.\vec{V} = + g_+ \left[\frac{\Sigma_S+\Sigma_T}{2}\ \frac{1-P}{2} + \Sigma_T\ \frac{(1+P)}{2}\right] n_c \\ \left(-\frac{\partial f_o^-}{\partial \varepsilon}\right)\vec{F}.\vec{V} = + g_- \left[\frac{\Sigma_S+\Sigma_T}{2}\ \frac{1+P}{2} + \Sigma_T\ \frac{(1+P)}{2}\right] n_c \end{cases} \qquad (6)$$

où $\vec{V}$ est la vitesse des électrons.

La conductibilité σ est donnée par[34] :

$$\sigma = \int \frac{q\vec{V}}{\vec{E}}\ (g_+ + g_-)\left(\frac{m}{4}\right)^3\ d\vec{V} \qquad (7)$$

où $\vec{E}$ est le champ électrique appliqué, q et m respectivement la charge et la masse de l'électron.

En substituant dans l'équation (7) les expressions de g_+ et g_- tirées des équations (6), on obtient après un peu d'algèbre :

$$\begin{cases} \sigma_+ = \frac{n_+}{m\ n_c\ v}\ q^2\ \frac{1}{\Sigma_T\frac{1+P}{2} + \frac{\Sigma_S+\Sigma_T}{4}\ (1+P)} \\ \sigma_- = \frac{n_-}{m\ n_c\ v}\ q^2\ \frac{1}{\Sigma_T\frac{1-P}{2} + \frac{\Sigma_S+\Sigma_T}{4}\ (1+P)} \end{cases}$$

La conductibilité totale, $\sigma = \sigma_+ + \sigma_-$, s'écrit :

$$\boxed{\sigma = C \frac{1 + \alpha p P}{1 - \alpha^2 P^2}} \qquad (8)$$

où $$C = \frac{4 q^2 n}{m v n_c (\Sigma_S + \Sigma_T)}$$

et $$\boxed{\alpha = \frac{\Sigma_S - \Sigma_T}{\Sigma_S + 3 \Sigma_T}}$$

Le résultat ci-dessus a été obtenu en faisant l'hypothèse que tous les renversements de spin dont dus à des collisions sur les donneurs. Si ce n'est pas le cas, il faut rajouter dans le second membre de l'équation (4) un terme de la forme $\frac{f_+ - f_-}{T_r}$ où T_r est un temps de relaxation dû à des collisions sur des centres de relaxation autres que les donneurs. On peut refaire les calculs précédents dans la limite où c'est ce dernier terme qui est prépondérant. On trouve dans ce cas une expression pour la conductibilité σ de la forme :

$$\sigma = \sigma_l (1 + \alpha p P)$$

Cette formule est précisément celle posée par Honig[31] dans le cas où p est égal à P. Or, dans les conditions des expériences de Honig comme des nôtres, le temps τ_{ex} est dominant par la détermination de T_{ss}. Par ailleurs, les valeurs expérimentales montrent que :

$$T_{ss} \ll \frac{N}{n} T_c$$

ce qui prouve qu'on est dans le cas où la majeure partie des renversements de spin sont dus à des collisions sur les donneurs.

En d'autres termes, le temps d'échange, qui décrit un processus de collisions entre électrons de conduction et électrons liés à des phosphores avec renversement de spin est beaucoup plus court, compte-tenu du facteur de population N/n que le temps de relaxation des électrons de conduction. Ceux-ci conservent leur direction de spin entre deux collisions sur les donneurs. La formule (8) se trouve donc entièrement démontrée.

Remarquons que si l'on suppose le problème aux trois quarts résolus, c'est-à-dire si l'on fait l'hypothèse d'un transport à deux courants, chaque type de porteur étant caractérisé par son spin, on peut démontrer en quelques lignes la formule (8) : Partant de l'expression de la conductivité :

$$\sigma = n_+ \frac{e^2}{m} \tau_+ + n_- \frac{e^2}{m} \tau_- \qquad (10)$$

où τ_+ et τ_- sont les temps de collision des électrons de spin + et - ; on calcule τ en fonction du libre parcours moyen Λ qui s'exprime directement en termes de sections efficaces :

$$\tau = \frac{\Lambda}{V}$$

$\frac{1}{\Lambda} = N \Sigma$ où Σ représente la section efficace de collision électron-impureté.

On a :

$$\begin{cases} \dfrac{1}{\lambda_+} = N_+ \, \Sigma_{++} + N_- \, \Sigma_{+-} \\ \dfrac{1}{\lambda_-} = N_- \, \Sigma_{--} + N_+ \, \Sigma_{-+} \end{cases}$$

Or : $\begin{cases} \Sigma_{++} = \Sigma_{--} = \Sigma_T \\ \Sigma_{+-} = \Sigma_{-+} = \dfrac{\Sigma_S + \Sigma_T}{2} \end{cases}$ et $\begin{cases} N_+ = \dfrac{1+P}{2} N \\ N_- = \dfrac{1-P}{2} N \end{cases}$

d'où : $\begin{cases} \dfrac{1}{\lambda_+} = N \left(\dfrac{\Sigma_S + \Sigma_T}{4} \right) (1 - P\alpha) \\ \dfrac{1}{\lambda_-} = N \left(\dfrac{\Sigma_S + \Sigma_T}{4} \right) (1 + P\alpha) \end{cases}$ (11)

Les formules (11) reportées dans l'équation (10) donnent :

$$\sigma = \frac{4 n e^2}{N m v (S+T)} \cdot \frac{1 + p P \alpha}{1 - \alpha^2 P^2}$$

qui n'est autre que l'équation (8).

IV. Les expériences : principe et résultats.

A. Principe des expériences réalisées.

Nos expériences ont tenté de faire une étude détaillée de la résistivité dépendant du spin. A cet effet, nous avons

mesuré le facteur α, défini dans le sous-chapitre précédent, en fonction de plusieurs paramètres : le champ électrique dans l'échantillon, la longueur d'onde de la lumière extrinsèque servant à créer les électrons de conduction.

Le principe de la mesure de α $\left(\alpha = \frac{\Sigma_S - \Sigma_T}{\Sigma_S + 3\Sigma_T}\right)$ est le suivant : les spins électroniques sont polarisés dans un champ magnétique de 10 KG ; puis le champ est baissé à une valeur voisine de 3 KG qui permet, à l'aide d'une source hyperfréquence à 10 GHz, de faire un "passage rapide" sur la raie de résonance des spins, ce qui a pour effet de les retourner; le champ est immédiatement remonté à 10 KG et on enregistre les variations ΔI du courant qui traverse l'échantillon, ce courant étant créé par une source de tension constante.

La variation relative $\Delta I/I_o$ où I_o est le courant à polarisation des spins nulle se déduit de l'expression (8) dans le cas où les deux polarisations p et P sont égales (ce qui est notre cas) :

$$\frac{\Delta I}{I_o} = \frac{\Delta \sigma}{\sigma_o}$$

$$\boxed{\frac{\Delta I}{I_o} = \frac{\alpha(\alpha + 1)\, P^2}{1 - \alpha^2 P^2}} \qquad (12)$$

L'avantage du cycle de champ magnétique que nous venons de décrire est que l'aimantation, ayant été retournée, passe nécessairement par zéro avant d'atteindre sa valeur d'équilibre dans le champ de référence de 10 KG. Ainsi, nous

ne mesurons que les variations de courant liées aux modifications de polarisation des spins, toutes les mesures étant effectuées à température et à champ magnétique fixes ; notamment, la magnétorésistance ordinaire qui gêne considérablement ce type de mesure où l'on ne s'intéresse qu'à l'effet du spin, ne fait pas l'objet, dans notre travail, de longs développements pour la soustraire des mesures brutes.

La polarisation P(t) en fonction du temps est donnée par :

$$P(t) = P_{(10\ KG)}\ (1 - e^{-t/T_1}) \qquad (13)$$

En reportant cette expression dans l'équation (12) où l'on néglige le terme $\alpha^2 P^2$ du dénominateur (qui ne dépasse pas 1 %), on obtient l'expression du courant en fonction du temps :

$$\Delta I = I_o \alpha (\alpha + 1) P^2_{10\ KG} (1 - e^{t/T_1})^2 \qquad (14)$$

La fig.(4) représente la courbe expérimentale ainsi que la courbe théorique définie par l'équation (14).

Cette procédure expérimentale est possible grâce aux longs temps de relaxation des spins des électrons localisés sur les donneurs. Cependant lorsque le nombre d'électrons photocréés devient trop important, le temps de relaxation des spins diminue et peut devenir trop court pour effectuer le cycle décrit. Ce seuil est assez élevé pour ne pas constituer un handicap pour les mesures réalisées.

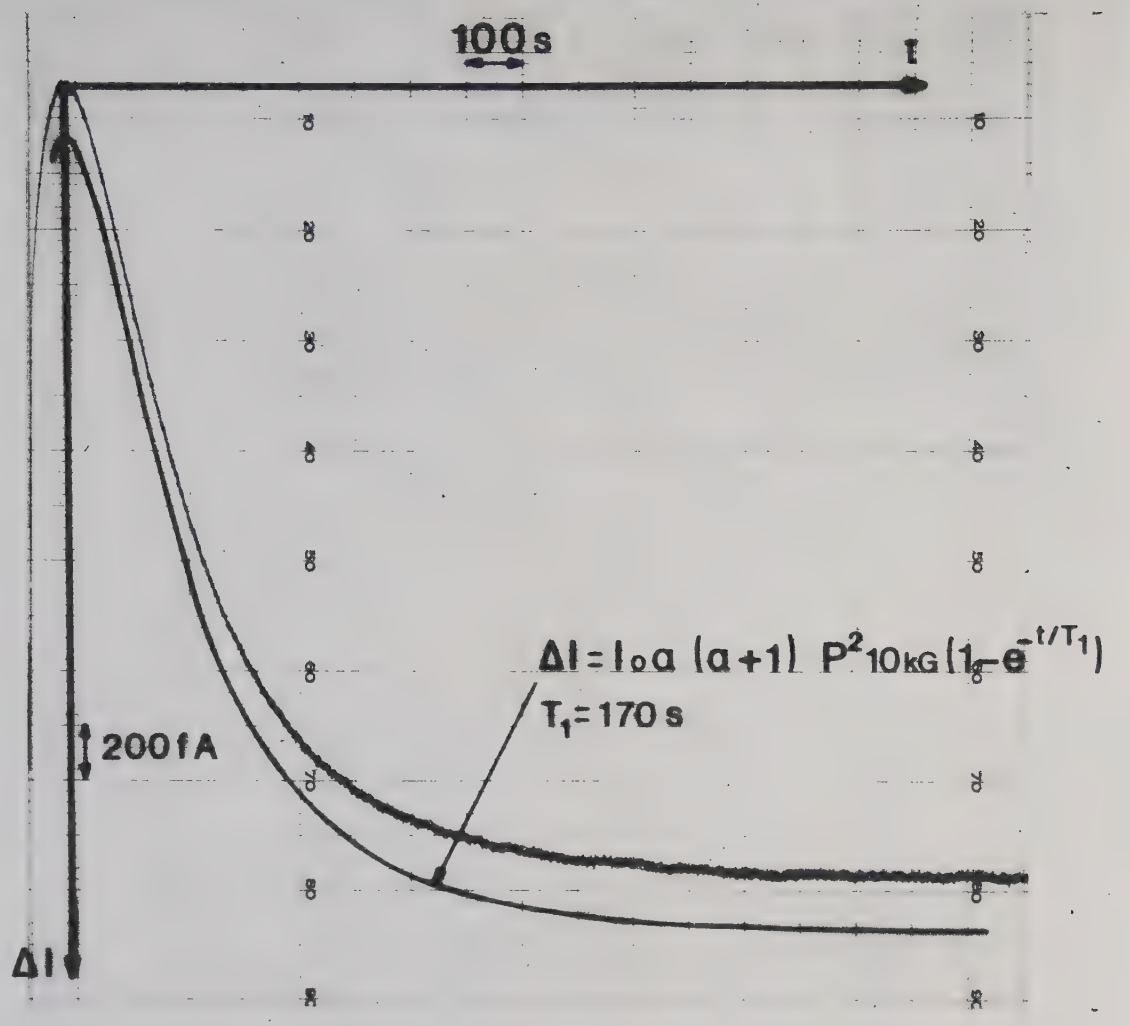

FIGURE 4

Courbes expérimentale et théorique de la variation du courant traversant l'échantillon après retournement des spins. La courbe théorique en trait plein a été décalée pour la clarté de la figure.

Chaque courbe du type de celle de la Fig. (4) permet donc une mesure du paramètre α, compte-tenu d'une correction géométrique décrite ci-dessous. Nous avons tracé les courbes donnant α en fonction des paramètres énumérés ci-dessus.

Après avoir décrit le montage expérimental, nous présenterons les résultats expérimentaux que nous discuterons.

B. Dispositifs expérimentaux.

a) Les échantillons.

Les échantillons ont été choisis de façon à ce que l'essentiel de la résistivité provienne des collisions sur les donneurs neutres (cf. II). Cette énergie conduit à une concentration en phosphores de l'ordre de quelques 10^{16} cm^{-3} (la plus grande possible sans approcher le régime de conduction par bande d'impuretés) et à une concentration en accepteurs la plus faible possible. Nous avons utilisé des échantillons taillés dans deux lingots de provenance différente : l'un fourni par la Compagnie Hobocken contenant 2×10^{16} Phosphores.cm^{-3} et environ 10^{14} accepteurs.cm^{-3}, l'autre fourni par la Compagnie High Performance Technology contenant 3×10^{16} Phosphores.cm^{-3} et moins de 10^{13} accepteurs.cm^{-3} (chiffre garanti par le fabricant).

Les échantillons ont la forme de plaquettes minces de dimensions 5 x 2 x 0,1 mm.

Les soudures sur ces échantillons sont réalisées au moyen du procédé "electroless"[35] qui peut donner des contacts ohmiques jusqu'aux très basses températures.

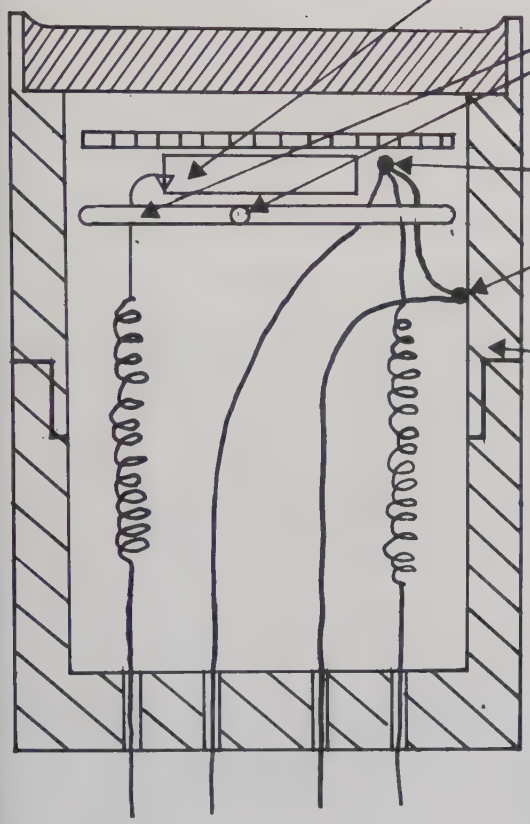

FIGURE 5

Schéma de la "lampe infrarouge" servant à photocréer des électrons de conduction dans le silicium dopé au phosphore à basse température.

b) La source de lumière infrarouge.

Cette source est constituée par une "lampe" formée d'un "filament" porté à une température T ; le corps de la lampe est un cylindre en laiton et comporte une fenêtre en silicium ultra-pur transparent aux longueurs d'onde émises ($\sim 20\mu$). Le filament est constitué par une plaquette de cuivre noircie à laquelle est collée une résistance chauffante, et un thermocouple Cu-AuCo qui permet de mesurer la température de la source. La température est régulée par un asservissement électronique fondé sur la variation de résistance de la résistance chauffante. Des précautions doivent être prises pour limiter la puissance dissipée dans la lampe : il est indispensable d'avoir un bon vide (ce qui est automatiquement obtenu par cryopompage s'il n'y a pas de fuites) et de limiter la conductibilité par les fils. La Fig. (5) montre un schéma de la "lampe" à infrarouges.

c) La détection des faibles courants.

A la température de l'hélium liquide, il y a environ un électron de conduction par mètre cube, sans illumination. Les illuminations que nous utilisons créent entre 10^7 et 10^6 électrons/cm^3, ce qui conduit à des échantillons très résistifs. Suivant la température de la lampe, cette résistivité peut varier de plusieurs ordres de grandeurs, typiquement de $10^6 \Omega.cm$ à $10^{12} \Omega.cm$. Il est donc nécessaire de concevoir un amplificateur continu pour très faibles courants et possédant une grande dynamique. L'amplificateur que nous avons réalisé utilise comme partie essentielle un amplificateur opérationnel fabriqué par Analog Devices. Nous avons appelé l'appareil complet un "femto-amperemètre" (1 femto ampère = 10^{-15}A).

Le reste de l'appareillage est classique ; un oscillateur micro-ondes stabilisé permet l'irradiation en hyperfréquence. Des fenêtres en verre ordinaire placées dans le guide d'onde ainsi qu'une protection en papier d'aluminium autour de la cavité empêche tout rayonnement parasite d'atteindre l'échantillon. La Fig. (6) montre l'ensemble du dispositif expérimental.

C. Résultats expérimentaux.

Toutes les expériences faisant intervenir la mesure du courant traversant les échantillons, il importe, en premier lieu, de réaliser de bonnes soudures et de s'assurer que celles-ci n'introduisent pas d'erreurs systématiques. Ce serait le cas si, au-dessus d'une certaine concentration en porteurs (c'est-à-dire au-dessous d'une certaine valeur de la résistivité), la résistance série due aux soudures devenait égale ou supérieure à la résistance de l'échantillon. Une expérience préliminaire consiste donc à mesurer la résistance de l'ensemble échantillon + soudures en fonction du nombre de porteurs.

Si l'on suppose que tous les photons infrarouges d'énergie supérieure à l'énergie d'ionisation des donneurs ΔE sont absorbés par l'échantillon le nombre de porteurs en fonction de la température de la lampe infrarouge $n(T_{IR})$ est proportionnel à :

$$n(T_{IR}) \propto \int_{\Delta E}^{\infty} \frac{\hbar^3 \omega^2}{e^{\hbar\omega/k T_{IR}} - 1} d$$

$$n(T_{IR}) \propto k T_{IR} \left[\Delta E^2 + 2 \Delta E k T_{IR} + 2(k T_{IR})^2 \right] e^{-\Delta E/k T_{IR}} \qquad (15)$$

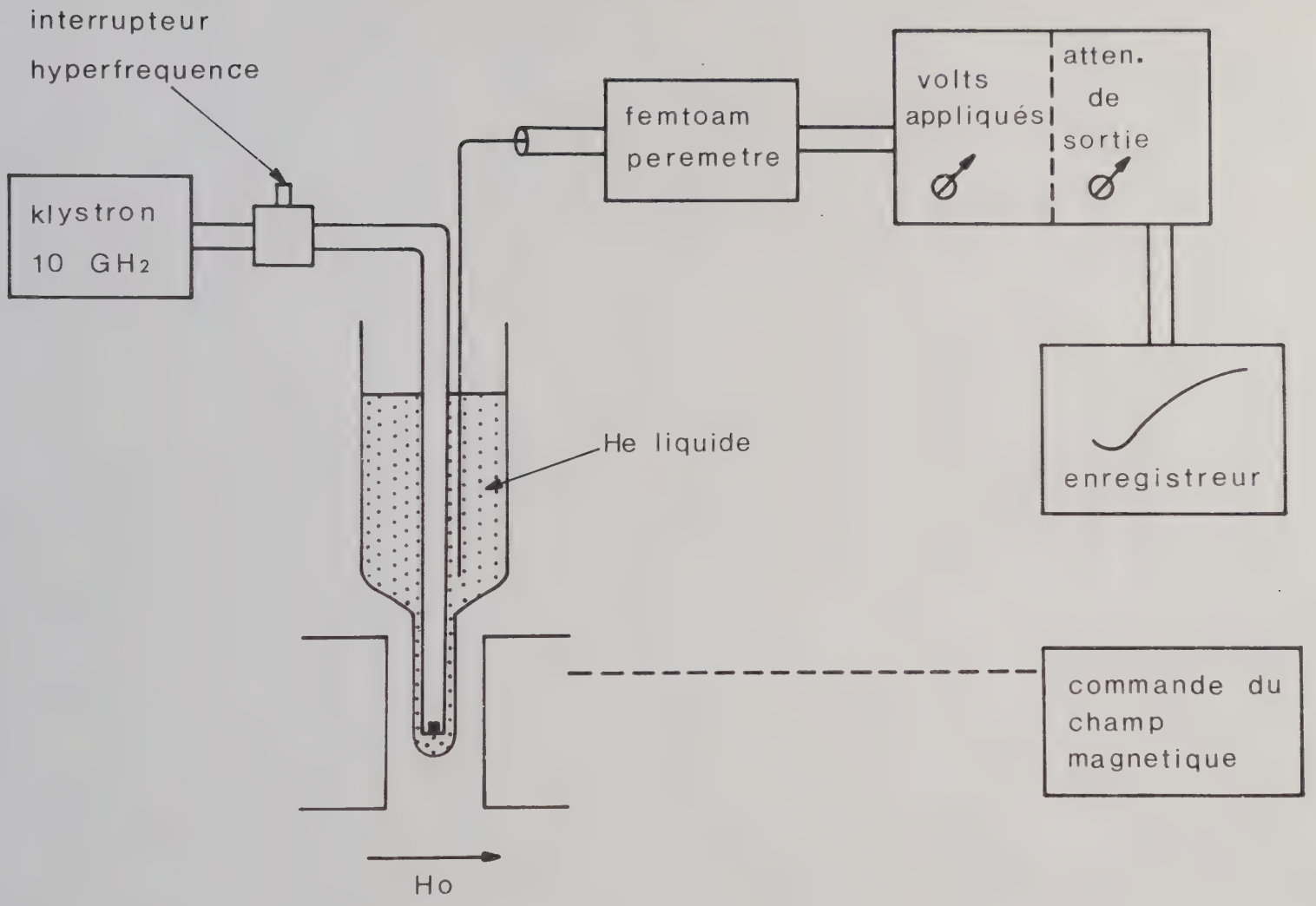

FIGURE 6

Schéma de l'appareillage expérimental.

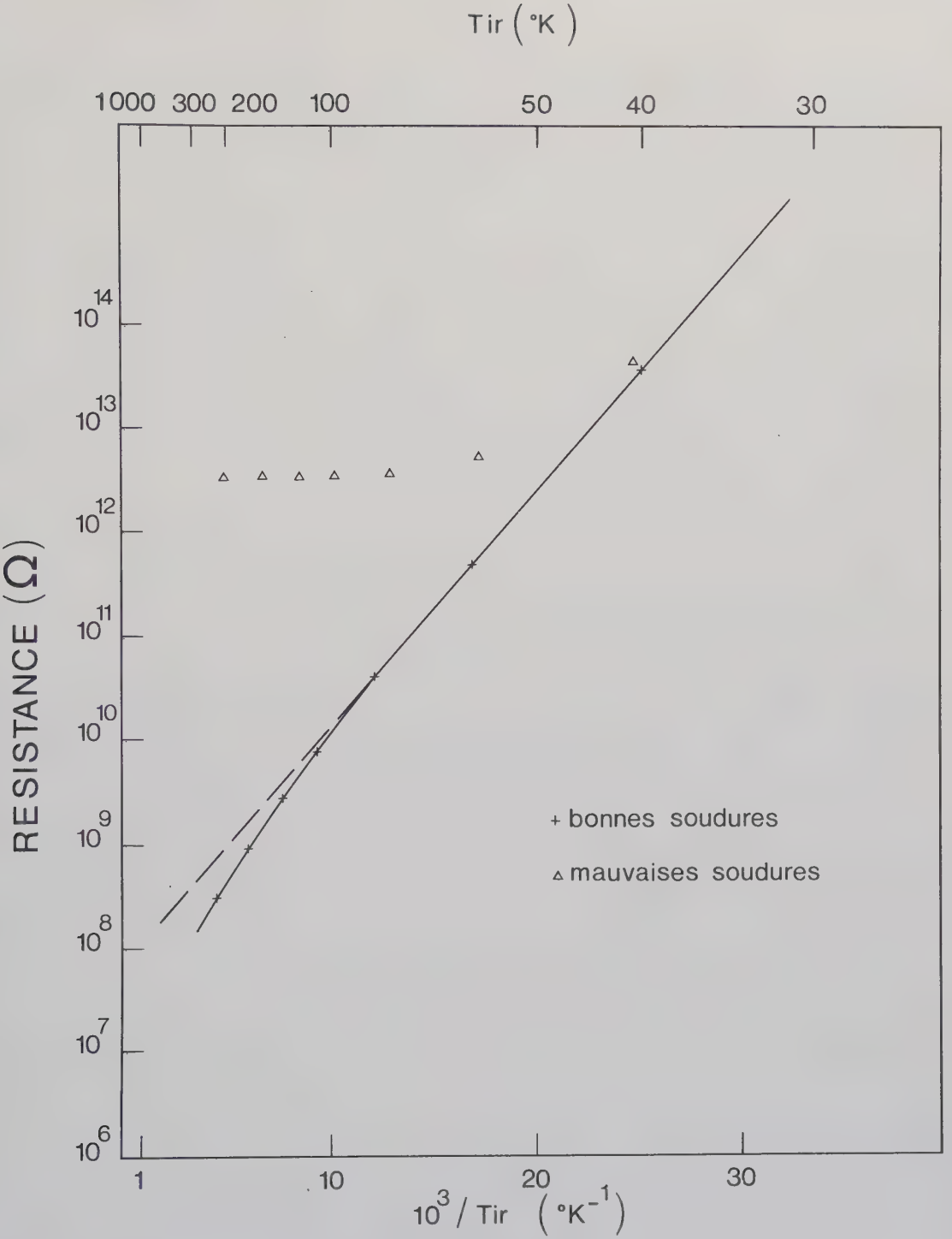

FIGURE 7

Résistance de l'échantillon en fonction de la température de la source infrarouge dans les cas de bonnes et de mauvaises soudures.

La Fig.(7) représente la résistance de l'échantillon (tangente à la courbe I(V) au point V = o) en fonction de $1/T_{IR}$ avec une bonne et une mauvaise soudure ; la droite en pointillés correspond à l'exponentielle qui est le terme dominant de l'expression (15) ; la courbe en trait plein (ajustée pour la plus basse température de source) représente l'expression (15). Pour obtenir des soudures dont la résistance n'est pas supérieure à celle de l'échantillon dès que l'éclairement augmente, il faut non seulement qu'elles soient très soigneusement préparées mais encore que leur surface soit importante. La Fig.(8) montre un échantillon typique :

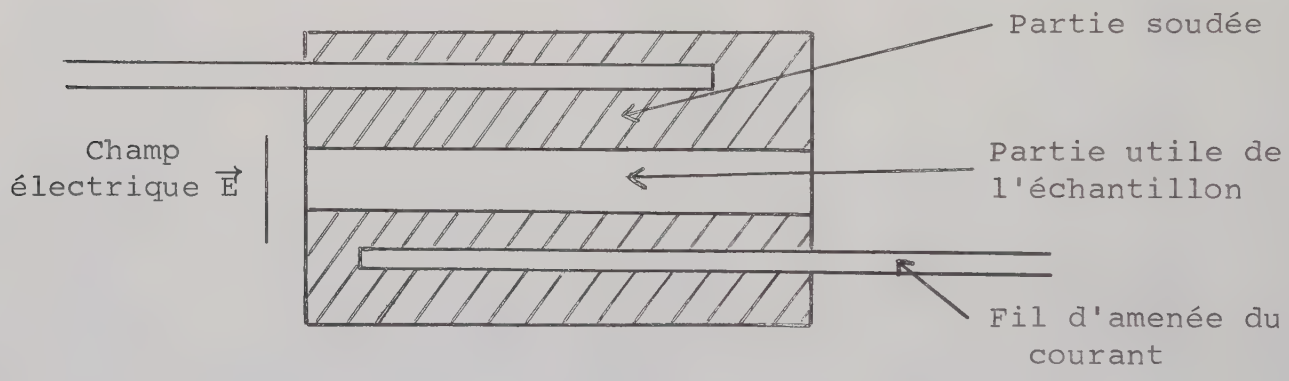

FIGURE 8

Les caractéristiques I(v) des échantillons ont l'allure typique montrée sur la Fig.(9). La courbure de la caractéristique aux forts champs électriques est due à un effet de chauffage des électrons. Remarquons qu'il est facile de confondre l'allure de cette courbe avec celle que donne un échantillon comportant des soudures non ohmiques. C'est pourquoi il est nécessaire de vérifier la qualité des soudures en utilisant le procédé décrit ci-dessus (cf. Fig. 7).

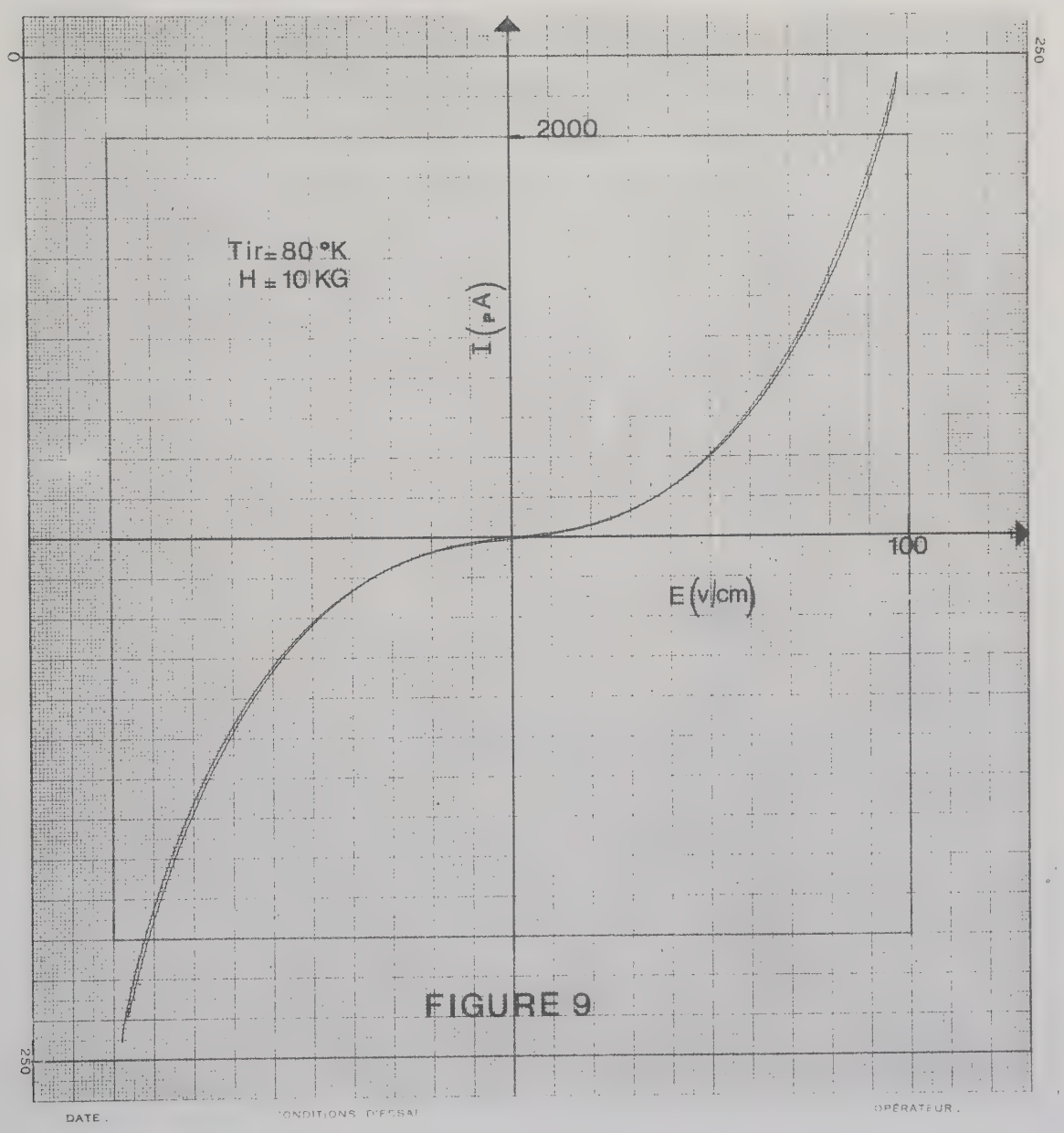

FIGURE 9

Caractéristique I(V) typique.

La courbe expérimentale représentant la variation du courant traversant l'échantillon après retournement des spins électroniques (cf. Eq. 14) est indiquée sur la Fig.(10). La partie gauche de la figure indique la mesure du courant I_1 où I_1 représente le courant pour un champ magnétique de 10 KG et une polarisation d'équilibre dans ce champ). La variation du courant ΔI est mesurée entre la tangente horizontale qui correspond à une valeur nulle de l'aimantation et l'asymptote qui correspond à l'aimantation à l'équilibre dans 10 KG. Le courant de référence I_o (H = 10 KG, P = o) vaut :

$$I_o = I_1 - \Delta I$$

On mesure ainsi la variation $\Delta I/I_o$:

$$\frac{\Delta I}{I_o} = \frac{\Delta I}{I_1 - \Delta I}$$

D'après l'équation (12) la connaissance de la polarisation P donnée par :

$$P = \text{th} \frac{g \mu_B H}{2 kT}$$

permet de mesurer le coefficient α.

En fait, il faut apporter une correction à la valeur mesurée $\Delta I/I_o$, à cause de la non-linéarité de la caractéristique I(v). Le fait de travailler à voltage constant "amplifie" la valeur de α. La Fig.(11) illustre le principe de la correction apportée à la mesure brute. On fait l'hypothèse que le temps de relaxation de l'énergie ne dépend pas du spin ; dans ces

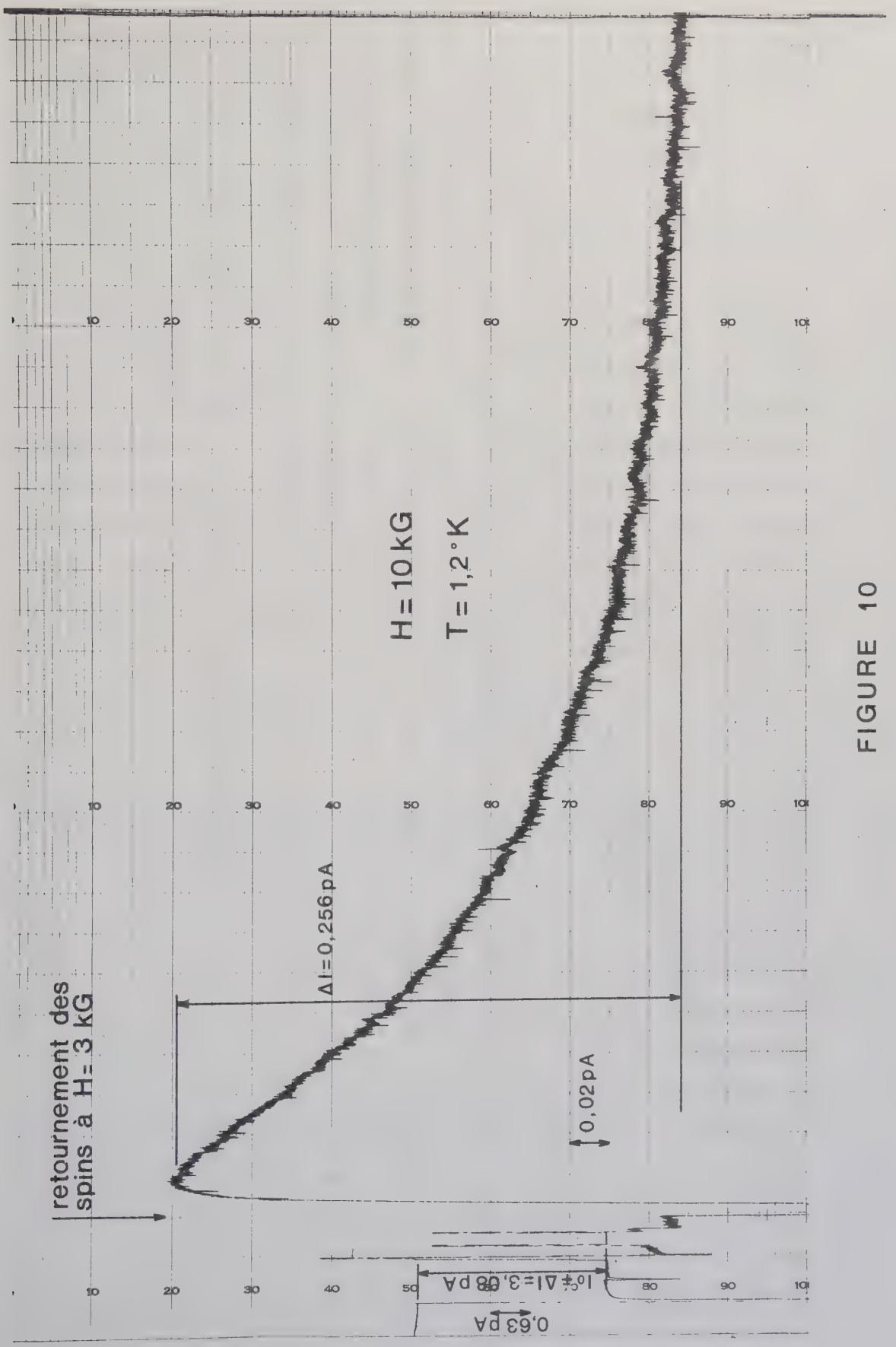

FIGURE 10

Mesure du rapport $\Delta I/I_o$ permettant la détermination du coefficient $K = \alpha(\alpha + 1)$ (cf. Fig. 12, 13 et 14).

conditions, pour travailler à nombre d'électrons constant et à température électronique constante (dans la mesure où le spectre énergétique des électrons peut être décrit par une température), il faut faire les mesures à puissance injectée dans l'échantillon constante.

Considérons la Fig.(11). On y a tracé les deux caractéristiques I(v) correspondant à P = o et $P = P_{10\ KG}$; nous travaillons à voltage fixe : toutes nos mesures expérimentales sont situées sur la verticale Hy. La valeur mesurée du rapport $\Delta I/I_o$ est égale à AB/AH. Partant du point A comme référence, on voit que les mesures à puissance constante devraient être situées sur l'hyperbole $VI = c^{ste}$ passant par ce point. En écrivant que le rapport $\Delta\sigma/\sigma_o$ à puissance constante s'écrit :

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_o} = \frac{\text{Pente de OC - Pente de OH}}{\text{Pente de OA}}$$

un peu de géométrie montre que le "coefficient d'amplification" vaut :

$$\frac{(\Delta\sigma/\sigma_o)_{\text{mesuré}}}{(\Delta\sigma/\sigma_o)_{\text{réel}}} = \frac{\sigma_{stat} + \sigma_{dyn}}{2\,\sigma_{stat}}$$

où σ_{stat} et σ_{dyn} correspondent respectivement à la corde et à la tangente à la caractéristique I(v) au point A. On vérifie que, si la caractéristique est une droite, le coefficient d'amplification vaut 1.

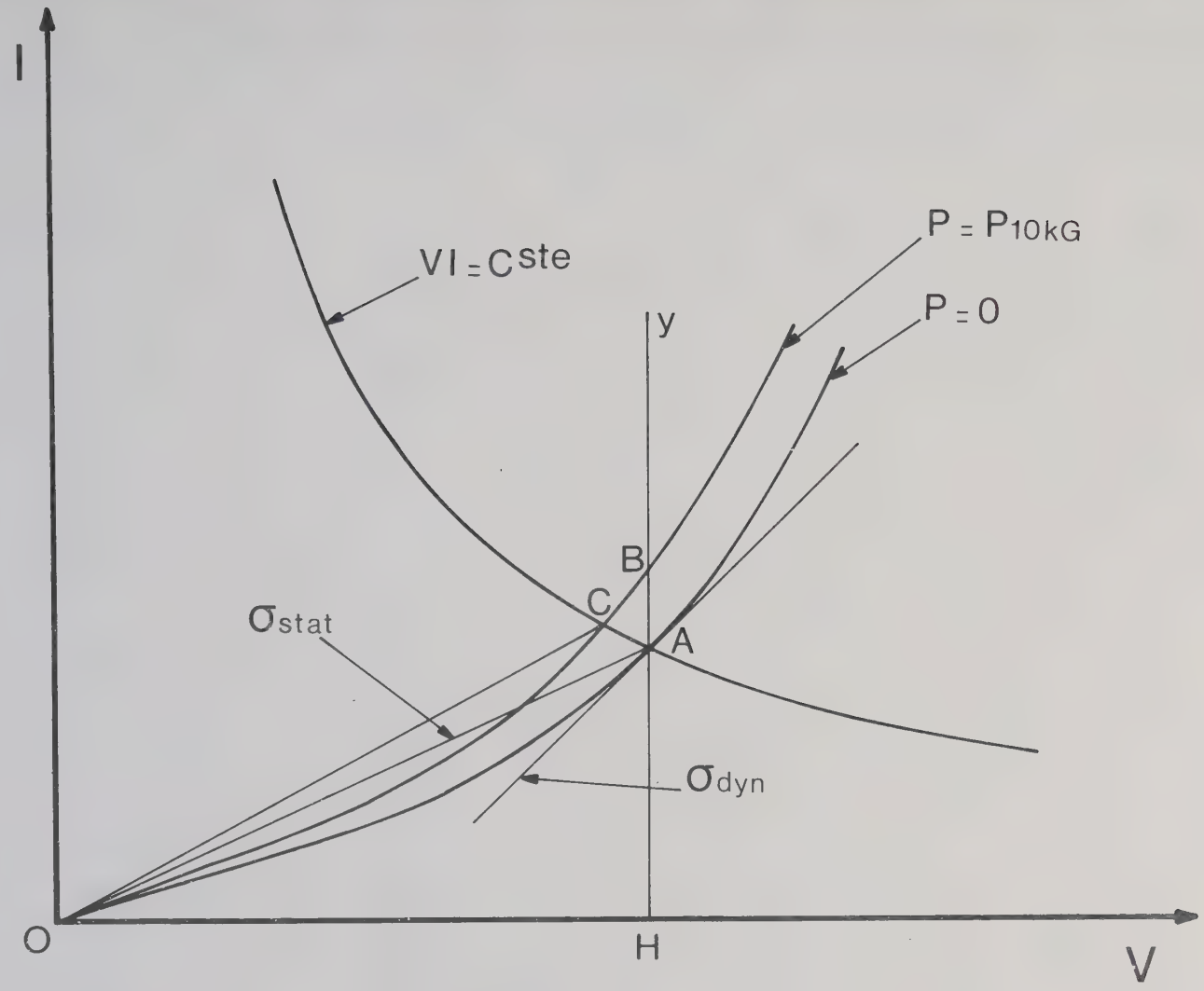

FIGURE 11

Schéma illustrant le principe de la correction apportée aux mesures brutes ; cette figure est commentée dans le texte p. 92.

Dans les figures suivantes, nous représenterons toujours la valeur du paramètre $K = \alpha (\alpha + 1)$ en fonction du champ électrique E appliqué à l'échantillon.

La Fig.(12) montre la variation du paramètre K non corrigé en fonction de E pour une température de la lampe infrarouge $T_{IR} = 80°K$ pour l'échantillon "Hobocken". On remarque que le fait de ne pas tenir compte du coefficient d'amplification précédemment décrit peut conduire à des erreurs notables, à la fois quand à la valeur absolue de α et quand à la dépendance fonctionnelle de α avec le champ électrique.

Les Figs (13) et (14) montrent deux séries de courbes du coefficient K corrigé pour les deux échantillons que nous avons étudiés. Les barres d'erreur deviennent importantes pour les faibles champs électriques car alors le courant total I_o diminue ainsi que le rapport signal/bruit.

V. Discussion et conclusion.

Les résultats concernant la relaxation que nous avons rappelés dans la partie II justifient la procédure expérimentale utilisée : le champ magnétique de référence de 10 KG dans lequel s'effectue la polarisation des spins et la mesure du courant I a été choisi car le temps de relaxation des spins, même en l'absence de toute irradiation lumineuse, y est raisonnablement court, à cause du terme en H^4 présent dans l'expression de $\left(\frac{1}{T_s}\right)$ sans lumière Par contre, dès que le champ magnétique est baissé à une valeur intermédiaire, le temps de relaxation $(T_s)_{\text{sans lumière}}$ devient

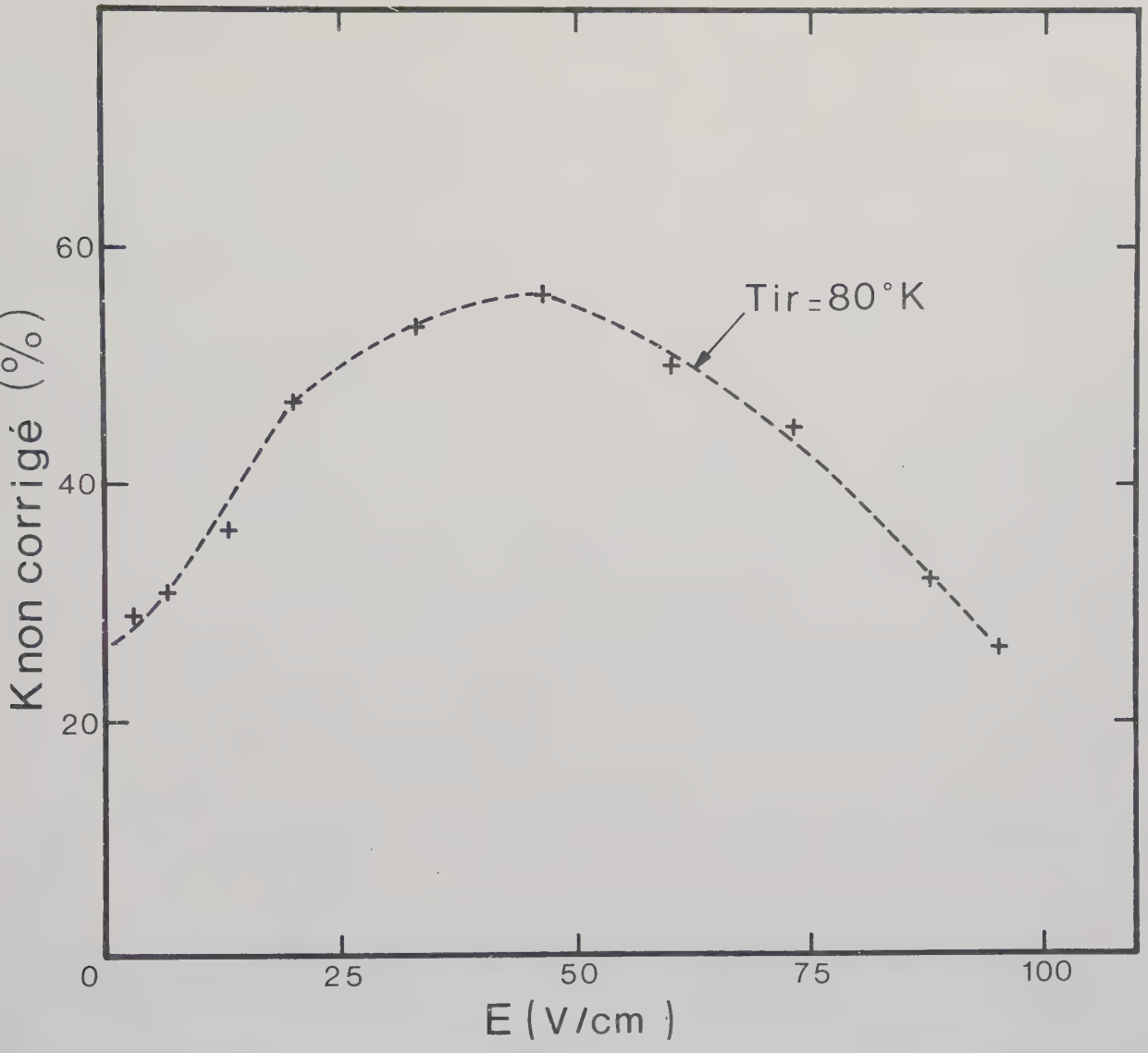

FIGURE 12

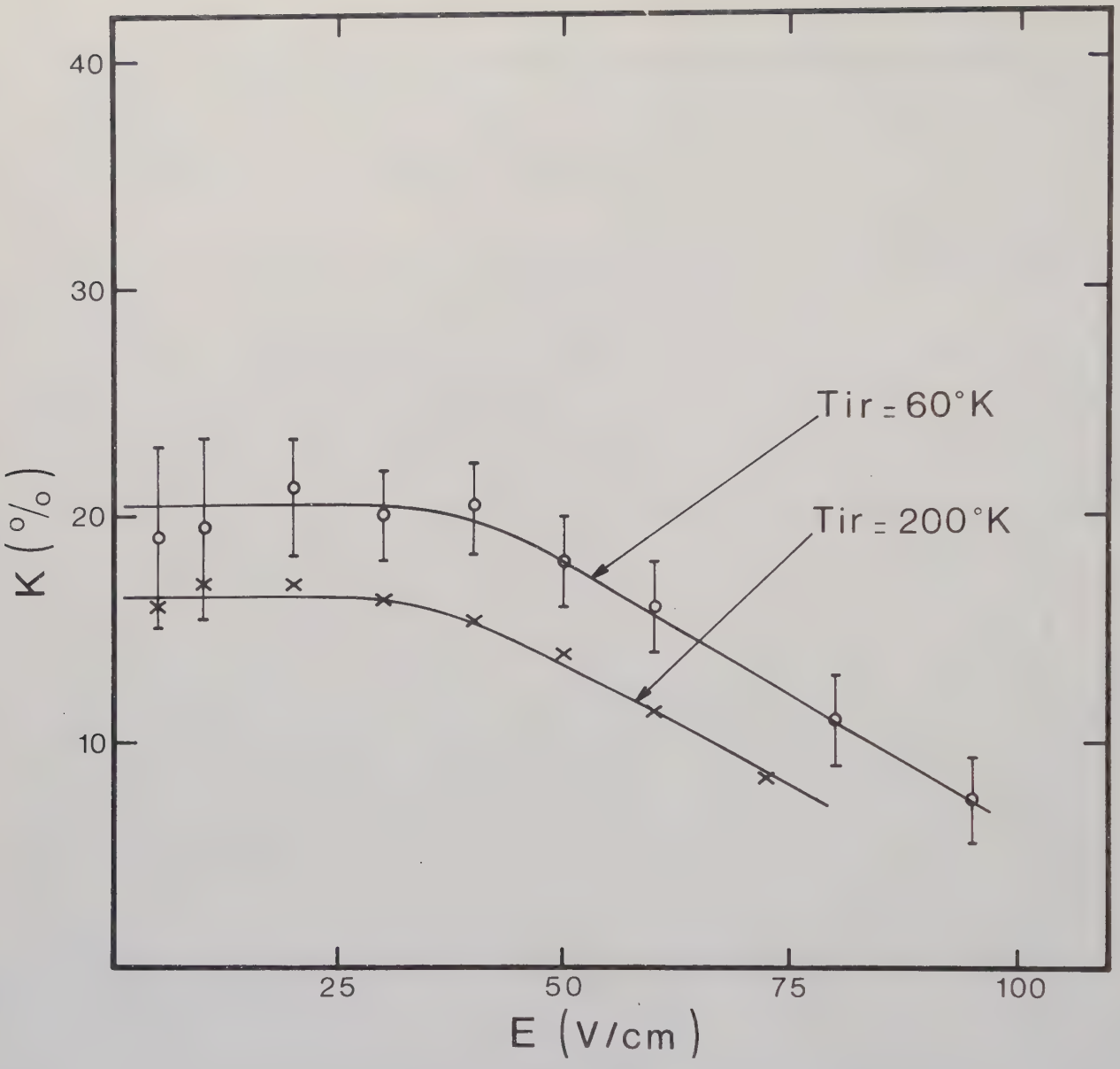

FIGURE 13

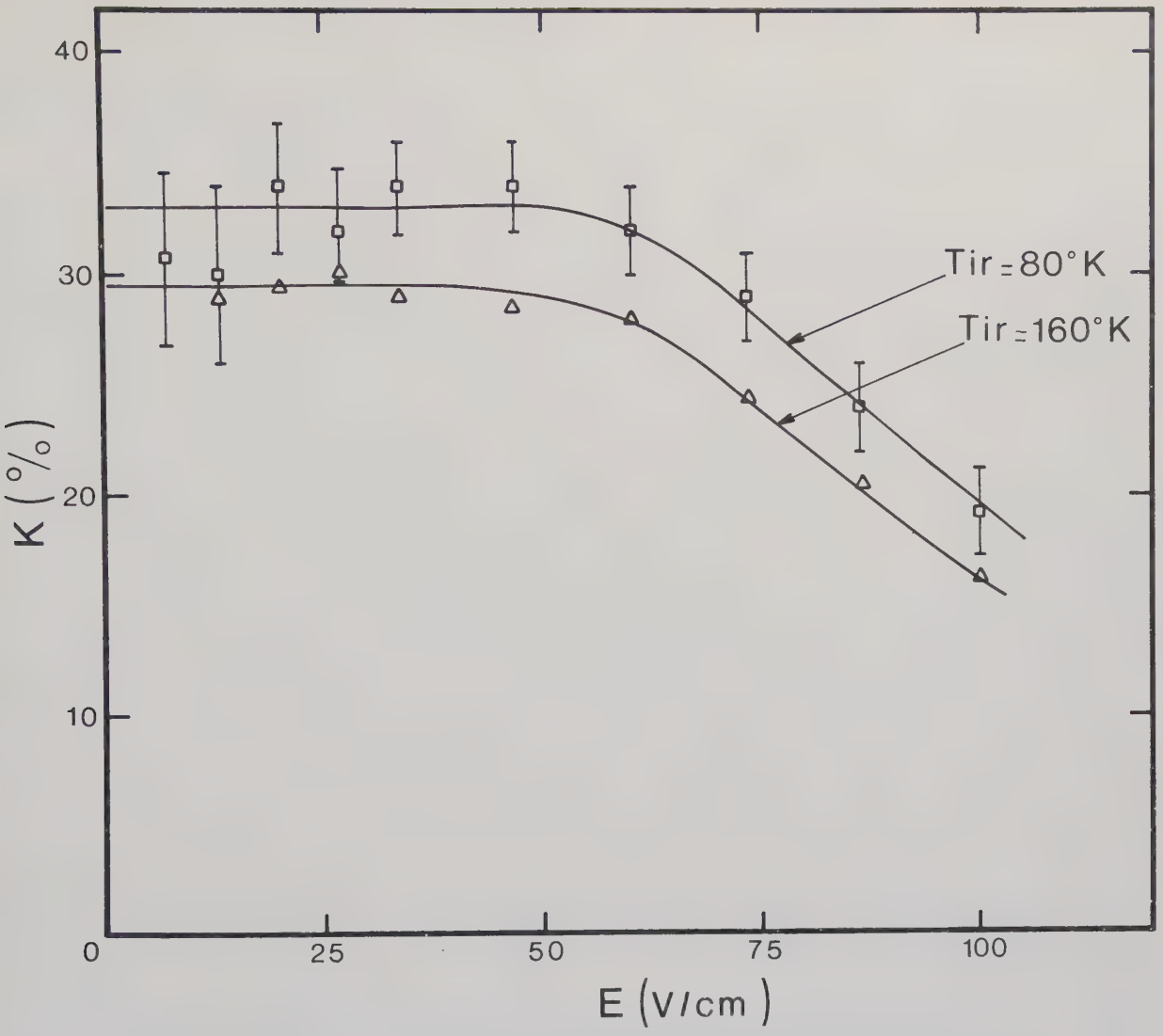

FIGURE 14

très long et il est possible, sans irradiation infrarouge de conserver l'orientation de l'aimantation de spin pendant plusieurs minutes. Notons qu'il ne faut pas effectuer le passage rapide à un champ trop faible car alors le terme en $H^{-1/2}$ dans $(1/T_s)_{\text{sans lumière}}$ devient prépondérant et peut rendre le temps de relaxation $(T_s)_{\text{sans lumière}}$ trop court.

L'examen des Figs (12) et (13) montrent l'importance de la correction géométrique effectuée sur les mesures brutes. Rappelons que celle-ci revient à mesurer $\Delta I/I_o$ à "température électronique"* constante, c'est-à-dire à puissance injectée dans l'échantillon constante. L'oubli de cette correction conduit à mesurer des coefficients α presque deux fois supérieurs à la réalité. Les résultats expérimentaux de la Réf.(32) correspondent à la mesure d'un point des Figs (12), (13) ou (14) ; la valeur correspondante du coefficient α, supérieure à tous nos résultats, s'explique probablement par la remarque ci-dessus.

Le modèle de diffusion dépendant du spin, fondé sur la diffusion e-H, ne permet d'expliquer qualitativement que les courbes 13 ou 14. Trois paramètres interviennent dans ces résultats expérimentaux : la compensation donneurs-accepteurs, c'est-à-dire le rapport N_D/N_A, le champ électrique appliqué à l'échantillon et la température de la source infrarouge T_{IR}.

---

* L'existence d'une température électronique dépend des grandeurs relatives des temps de relaxation de l'énergie et du temps de vie. Si l'on suppose le temps de vie très court, le spectre en énergie des électrons photocréés est très voisin de celui de la lumière excitatrice ; celle-ci étant produite par un corps noir porté à la température T_{IR}, est très voisine d'une distribution de Boltzmann pour laquelle on peut définir une température.

Influence de la compensation.

Nous avons déjà souligné dans la partie II, l'importance des donneurs ionisés (en nombre égal à N_A) pour limiter la mobilité. Comme nous étudions les collisions sur les donneurs neutres, tout autre type de collisions ne dépendant pas du spin sert de court-circuit à l'effet que nous avons mis en évidence. Les formules donnant la mobilité due aux donneurs neutres et aux donneurs ionisés, que nous avons indiqués dans la partie II.A, montrent que l'échantillon HPT est suffisamment peu compensé pour que les collisions sur les donneurs neutres soient le processus essentiel limitant la mobilité. En effet, une concentration $N_D = 3.10^{16} cm^{-3}$ conduit à une mobilité μ_D due aux donneurs neutres :

$$\mu_D = 10^4 \ cm^2/V.s$$

La mobilité μ_A due aux donneurs ionisés est donnée par la Fig.(1) et vaut :

$$\mu_A = 2 \times 10^5 \ cm^2/V.s$$

Par contre, les mêmes estimations effectuées pour l'échantillon "Hobocken" conduisent à des valeurs pour μ_A et μ_D du même ordre de grandeur.

Les mesures que nous avons faites permettent de préciser ce point : le coefficient K pour l'échantillon "Hobocken" est sensiblement inférieur à celui de l'échantillon moins compensé. Il existe donc une fraction notable de la mobilité (de l'ordre de 30 %) qui n'est pas due aux collisions sur les donneurs neutres.

Ce type d'expérience permet donc de déterminer, avec une grande sensibilité les facteurs qui limitent la mobilité dans ce type de semiconducteur : collisions sur des impuretés paramagnétiques et collisions sur d'autres impuretés. Notamment, il donne des renseignements sur la compensation donneurs/accepteurs dans un domaine où les mesures sont difficiles.

Influence du champ électrique et de la température de la source infrarouge T_{IR}.

Ces deux paramètres seront analysés dans le même paragraphe car il s'agit de la même grandeur physique, l'énergie incidente des électrons de conduction. La base théorique du modèle proposé est celle de la diffusion e-H. L'énergie du faisceau d'électrons y joue un rôle prépondérant. L'expérience que nous avons réalisée permet de faire varier cette énergie de deux façons : soit en photocréant les électrons dans des niveaux d'énergie plus ou moins élevés en variant la température de la source infrarouge, soit en communiquant de l'énergie cinétique au moyen d'un champ électrique. L'énergie d'ionisation des électrons localisés sur les phosphores correspond à une température d'environ 500°K ; si les électrons de conduction possèdent une énergie supérieure, ils sont capables d'ioniser des donneurs neutres ; dans le cas où cette énergie est communiquée par un champ électrique, ces électrons "secondaires" acquièrent une énergie du même ordre et peuvent, à leur tour, ioniser d'autres donneurs neutres, etc... : C'est le phénomène d'avalanche.[36] Ce phénomène d'avalanche se produit, dans nos échantillons pour une valeur du champ électrique d'environ 120 V/cm. Celle-ci correspond donc à une énergie cinétique des

électrons de conduction de 500°K. Les courbes des Figs (13) et (14) montrent que le coefficient K tend vers zéro lorsque l'on s'approche de la région de l'avalanche.

La constitution de la lampe infrarouge ne permet pas d'atteindre des températures de l'ordre de 500°K. Cependant, on note une nette diminution de K quand T_{IR} augmente. Des mesures ont été faites par diverses valeurs de T_{IR} : pour des valeurs de T_{IR} comprises entre 40°K et 80°K, la précision expérimentale ne permet pas de distinguer une diminution significative de K. Par contre, lorsqu'on atteint des valeurs de T_{IR} de 150 à 200°K, la diminution est sensible et son ordre de grandeur est compatible avec les remarques ci-dessus qui conduisent à une valeur nulle de K pour T = 500°K.

Trois remarques peuvent être faites à propos de nos mesures :

1) la "température" électronique des électrons photocréés est voisine de la température de la source infrarouge : ceci indique que, dans les conditions de nos expériences, le temps de relaxation de l'énergie cinétique est supérieur au temps de vie : les électrons sont créés à une énergie voisine de kT_{IR} et se recombinent (instamment sur les donneurs ionisés) avant de perdre leur énergie.

2) si l'on compare nos résultats avec ceux de la diffusion e-H dans le vide, on constate que l'énergie pour laquelle le rapport Σ_S/Σ_T devient égal à l'unité est nettement plus grande dans le cas des électrons de conduction dans le silicium.

3) dans le cas de la diffusion e-H, le rapport Σ_S/Σ_T atteint une valeur maximum égale à 11 pour une énergie incidente nulle et décroit très vite quand l'énergie incidente augmente. Dans notre cas, la valeur maximum du rapport Σ_S/Σ_T est de 2,4 et ce rapport décroit beaucoup moins vite.

Ces résultats ne sont pas à priori surprenants. Deux différences importantes existent entre l'expérience "théorique" et l'expérience dans le solide :

- les fonctions d'onde des électrons de conduction dans le silicium ne sont pas des ondes planes : elles ont la symétrie et la périodicité des fonctions d'onde dans la bande de conduction ;

- seule l'enveloppe du potentiel créé par l'impureté hydrogénoïde est analogue à celui créé par un noyau d'hydrogène ; en fait il oscille relativement lentement sur la distance du rayon de Bohr de l'impureté.

On voit donc que pour confronter réellement l'expérience et la théorie, il serait nécessaire de reprendre le calcul des Réf. (28) ou (29) dans le cas du solide. Ce calcul, qui présenterait un intérêt certain pour l'étude des collisions dépendant du spin dans les solides comporte cependant une difficulté supplémentaire : le problème ne possède plus de symétrie radiale et il est nécessaire de tenir compte de la structure de bande (dans le cas du silicium, existence de six vallées).

Nos expériences montrent donc que si les grands traits de la diffusion e-H se retrouvent qualitativement dans le solide,

il existe cependant de profondes différences quantitatives qui justifient une étude théorique approfondie.

Les résultats obtenus ouvrent des perspectives d'études nouvelles dans d'autres systèmes et même des perspectives d'application. Citons par exemple l'étude des couches diffusées ou implantées dans le silicium, base de presque tous les composants électroniques actifs actuels. Des études sur les semiconducteurs amorphes ou partiellement amorphes peuvent également être envisagés.

Pour notre part, nous pensons que si l'étude des collisions dépendant du spin ne présente pas tout-à-fait le même caractère de généralité que la mesure de l'effet Hall par exemple, ce n'en est pas moins un outil très fin et très puissant chaque fois que la mobilité dépend de façon sensible de collisions sur des impuretés, défauts, etc... possédant un spin.

Références

1 - R.S. LEVITT et A. HONIG, J. Phys. Chem. Solids, 22, 269 (1961).

2 - M. LAX, Phys. Rev., 119, 1502 (1960).

3 - G. ASCARELLI et S. RODRIGUEZ, Phys. Rev., 124, 1321 (1961).

4 - D.R. HAMANN et A.L. McWHORTER, Phys. Rev., 134, A250 (1964).

5 - R.A. BROWN et S. RODRIGUEZ, Phys. Rev., 153, 890 (1967).

6 - E. CONWELL et V.F. WEISSKOPF, Phys. Rev., 77, 388 (1950).

7 - H. BROOKS, Phys. Rev., 83, 870 (1951) ; C. HERRING, unpublished.

8 - C. ERGINSOY, Phys. Rev., 79, 1013 (1950).

9 - N. SCLAR, Phys. Rev., 104, 1559 (1956).

10 - G. FEHER, Phys. Rev., 114, 1219 (1959).

11 - Voir les articles de A. HONIG et al. cités dans cette bibliographie.

12 - A. HONIG et E. STUPP, Phys. Rev., 117, 69 (1960).

13 - T.G. CASTNER, Phys. Rev., 130, 58 (1963).

14 - T.G. CASTNER, Phys. Rev., 155, 816 (1967).

15 - G. FEHER, D.K. WILSON et E.A. GERE, Phys. Rev., 114, 1245 (1959).

16 - G. YANG et A. HONIG, Phys. Rev., 168, 271 (1968).

17 - H. HASEGAWA, Phys. Rev., 118, 1534 (1960).

18 - L.M. ROTH, Phys. Rev., 118, 1534 (1960).

19 - D.J. LEPINE, Phys. Rev., 2, 2429 (1970).

20 - G. LAMPEL, Thèse de Doctorat d'Etat, Faculté des Sciences de Paris (1968).

21 - Voir Appendice Chapitre II.

22 - J. MACDOUGALL, Proc. Roy. Soc. A 136, 549 (1932).

23 - T.L. JOHN, Proc. Phys. Soc., 76, 532 (1960).

24 - K. SMITH, Phys. Rev., 120, 845 (1960).

25 - K. SMITH et P.G. BURKE, Phys. Rev., 123, 174 (1961).

26 - K. SMITH, R.P. Mc EACHRAN et P.A. FRASER, Phys. Rev., 125, 553 (1962).

27 - H.S.W. MASSEY et B.L. MOISEIWITSCH, Proc. Roy. Soc., A205, 483 (1950).

28 - C. SCHWARTZ, Phys. Rev., 124, 1468 (1961).

29 - A. TEMKIN, Phys. Rev., 126, 130 (1962).

30 - I. SHIMAMURA, J. Phys. Soc. Japan, 30, 1702 (1971).

31 - A. HONIG, Phys. Rev. Letters, 17, 186 (1966).

32 - R. MAXWELL et A. HONIG, Phys. Rev. Letters, 17, 188 (1966).

33 - J. SCHMIDT et I. SOLOMON, C.R. Acad. Sc. Paris, 263, 169 (1966).

34 - J. TAVERNIER et D. CALECKI, Introduction aux phénomènes de transport linéaires dans les semiconducteurs, Masson (1970).

35 - M.V. SULLIVAN et J.H. FIGLER, J. Electrochem. Soc., 104, 226 (1957).

36 - J.C. SOHM, J. Phys. Chem. Solids, 18, 181 (1961).

RELAXATION DES ELECTRONS LOCALISES SUR LES PHOSPHORES NEUTRES DANS LE SILICIUM A BASSE TEMPERATURE

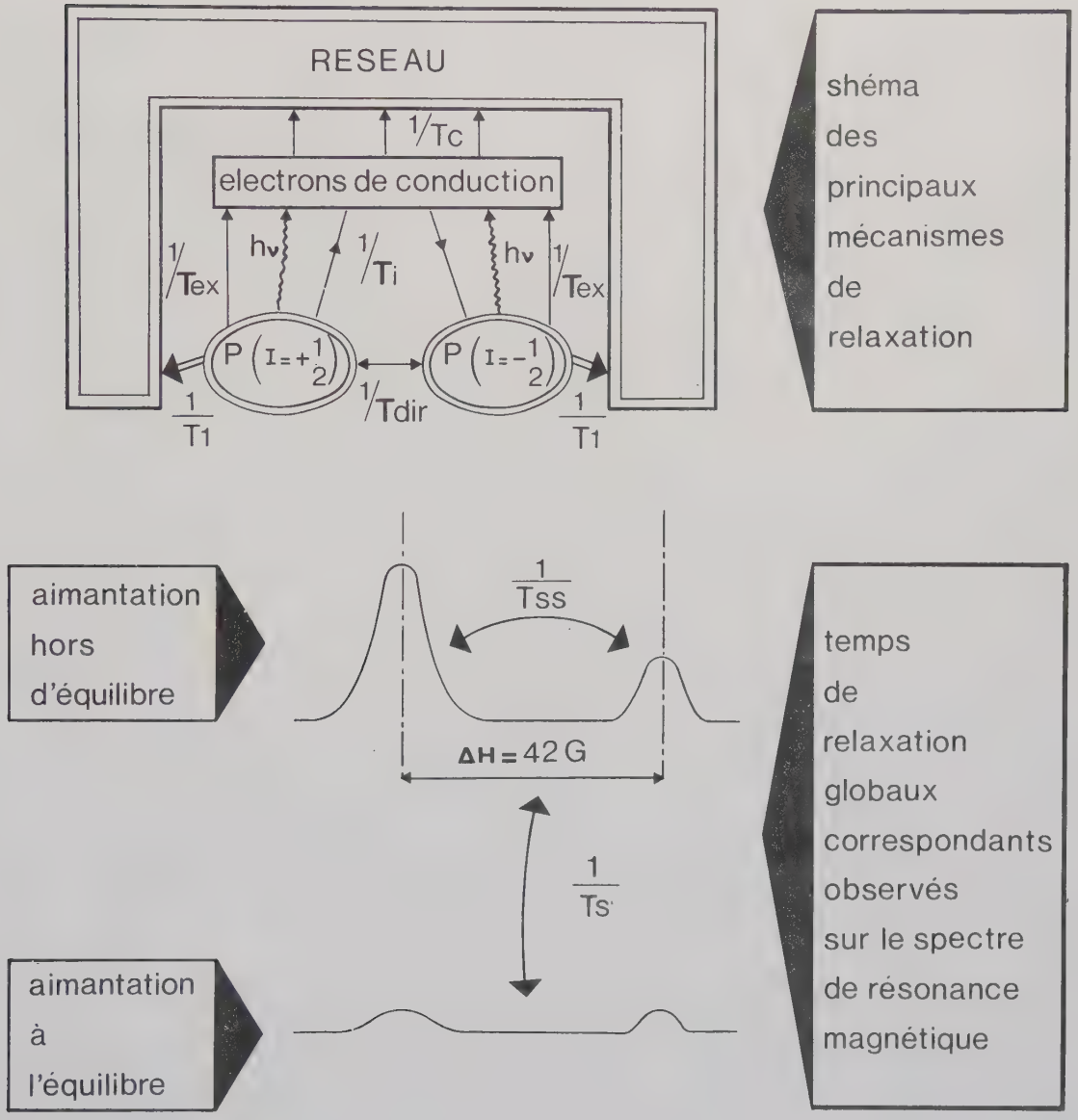

FIGURE 2

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a été centré sur l'étude de la diffusion dépendant du spin par des impuretés paramagnétiques dans divers matériaux. Nous avons montré que des techniques résonnantes permettent de mettre en évidence et de mesurer l'effet du spin dans les phénomènes de transport de façon directe. Trois expériences, l'une dans un alliage magnétique dilué, le Cu:Mn, l'autre dans un semiconducteur à forte mobilité, le PbTe, la dernière dans le silicium illustrent ces techniques.

Dans la première partie, nous avons mesuré la variation de résistivité d'un alliage magnétique dilué quand on sature partiellement la résonance des spins localisés. Cette variation de résistivité est due à deux effets : la diffusion dépendant du spin sur les impuretés magnétiques et la détection bolométrique de la résonance magnétique des spins localisés. L'ordre de grandeur des deux signaux a été calculé et leur forme déterminée. Ces calculs ont permis de distinguer la contribution des deux effets au signal observé.

La deuxième partie traite le problème de la diffusion des porteurs par des impuretés de manganèse paramagnétiques dans un semiconducteur à forte mobilité, le PbTe. La propagation d'ondes hélicon dans ce matériau permet de mesurer la section efficace totale de collision des impuretés de manganèse. $\overline{\sigma}_{scatt} = 5.10^{-16}$ cm^2. La raie de résonance des électrons localisés sur les atomes de manganèse a été étudiée en fonction de la température, du nombre de porteurs et de la concentration en atomes de manganèse. Cette étude a permis de déterminer la valeur

de la section efficace de collision avec échange de spin $\sigma_{sf} = 4 \times 10^{-19}$ cm^2. Les techniques de résonance magnétique pouvaient seules permettre de mesurer des sections efficaces avec échange de spins aussi faibles.

Dans la troisième partie, l'étude détaillée de la mobilité dépendant du spin dans le silicium dopé au phosphore à basse température a été faite. Nous avons calculé la conductibilité en fonction des polarisations respectives des électrons de conduction et des électrons localisés sur les phosphores. Ce calcul fait intervenir les sections efficaces de collisions singulet et triplet Σ_S et Σ_T sous la forme du paramètre $\alpha = (\Sigma_S - \Sigma_T)/(\Sigma_S + 3\Sigma_T)$. Nous avons mesuré ce paramètre en fonction de la compensation (nombre de donneurs/nombre d'accepteurs), et de l'énergie incidente des électrons de conduction. Nos expériences ont établi le lien entre la diffusion d'électrons de conduction par des cibles hydrogénoïdes dans un semiconducteur et la diffusion d'électrons de basse énergie - atome d'hydrogène dans le vide. Si l'aspect qualitatif des résultats est analogue dans les deux types d'expérience nous avons mis en évidence le fait que le rapport Σ_S/Σ_T à énergie incidente nulle est quatre fois plus petit dans le cas du semiconducteur que dans l'autre cas, et que ce rapport décroit moins vite quand l'énergie incidente augmente dans le cas du silicium que dans celui de la diffusion e-H.

En résumé, nous avons tenté d'éclairer et, dans certains cas, de mesurer le rôle joué par le spin dans les propriétés de transport.

Des techniques résonnantes ont, dans chaque cas, permis d'isoler sélectivement la contribution du spin aux collisions responsables de la mobilité. Ces techniques permettent, soit d'isoler des effets qu'il ne serait pas possible de détecter par les méthodes classiques de transport, soit de faire une étude précise dans les cas où il s'agit de très gros effets, comme dans le silicium.

Chacun des chapitres de ce travail est susceptible de nombreuses extensions : un affinement de la méthode doit permettre de réaliser des expériences dans de nombreux alliages magnétiques dilués ; l'expérience décrite au second chapitre peut être étendue à de nombreux autres cas, notamment aux semiconducteurs fortement dopés (SnTe par exemple) pour lesquels l'interaction électrons de conduction-électrons localisés sur des impuretés paramagnétiques devrait être plus forte ; enfin la grandeur des effets de spin dans le cas du silicium devrait permettre à la fois d'appliquer ces techniques à des cas concrets (composants) et d'apporter des éléments nouveaux à l'étude d'autres semiconducteurs. Nous avons le sentiment qu'après la présente contribution, l'essentiel reste à faire dans ce domaine.